Die Aufnahme von Quecksilber, Quecksilberoxyd, Sublimat, Brom und Schwefelkohlenstoff durch Chabasit

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität

zu Marburg

vorgelegt von

EMIL BEZNER

aus PILENKOWO (Kaukasus)

MARBURG 1927

Von der Fakultät als Dissertation angenommen
am 24. November 1926.

Referent: Professor Dr. O. WEIGEL.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. November 1926.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

SONDERABDRUCK aus:
Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung
der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg,
62. Band, Jahrgang 1927.

Die Aufnahme von Quecksilber, Quecksilberoxyd, Sublimat, Brom und Schwefelkohlenstoff durch Chabasit.

Mit 10 Textfiguren und 3 Tafeln.

*

Inhalt

Seite

A. Aufnahme-Versuche 58

I. Apparatur und Versuchsmaterial 58

1. Apparatur 58
2. Versuchsmaterial 62

II. Die Versuchsreihen 63

1. mit Quecksilber 63
2. mit Sublimat 70
3. mit Brom 71
4. mit Schwefelkohlenstoff 76

B. Röntgenographische Untersuchung 95

1. Quecksilberoxydhaltigen Chabasits nach der Laue-Methode 95
2. $HgCl_2$-haltigen Chabasits nach der Laue- und der Debye-Scherrer-Methode 96
3. von mit Brom behandelten Chabasiten nach der Laue-Methode 101
4. von Desmin und Heulandit nach der Laue-Methode 101

C. Zusammenfassende Betrachtung 103

Literatur-Verzeichnis 109

Die in der Ueberschrift genannten Stoffe wurden aus zwei Gründen zum Gegenstande der hier vorliegenden Untersuchung ihrer Aufnahmefähigkeit durch Chabasit gemacht. Erstlich war bei einer Reihe von ihnen zu erhoffen, daß die Untersuchung neue Aufschlüsse über die Art der Bindung dieser Fremdstoffe im Zeolith liefern würde; zweitens bestand die Möglichkeit, an mit einigen dieser Fremdstoffe erfüllten Chabasiten durch röntgenographische Untersuchung festzustellen, ob der Fremdstoff geordnet in das Silikat-Raumgitter eingelagert ist.

Die Aufnahme von Quecksilber, Calomel und Brom ist bereits durch M. Grandjean (1) untersucht worden. Jedoch sind seine Versuche durch die Möglichkeit schwerwiegender Fehlerquellen nicht unbedingt zuverlässig und auch nicht so quantitativ durchgeführt worden, daß sich aus ihren Ergebnissen sichere Schlüsse ziehen ließen. F. Rinne (2) stellte fest, daß Schwefelkohlenstoff von Chabasit aufgenommen wird, und daß beim Austreiben dieses Stoffes durch Erhitzen — in geringem Maße auch bei gewöhnlicher Temperatur — Schwefelwasserstoff und Kohlensäure auftreten. Aber auch bei dieser Untersuchung handelte es sich nur um qualitative Feststellungen.

A. Aufnahme-Versuche

I. Apparatur und Versuchsmaterial.

1. Apparatur.

Zu den im folgenden mitgeteilten Versuchsreihen wurden vier verschiedene Apparate verwendet, die sämtlich nach demselben Prinzip gebaut waren: Der vorher mehr oder minder weitgehend entwässerte Chabasit wurde dem Dampfe des vom Zeolith aufzunehmenden Stoffes — im folgenden meist Sättigungsstoff genannt — bei einer dessen Siedepunkt übersteigenden Temperatur ausgesetzt, und die vom Zeolith aufgenommene Fremdstoffmenge durch Wägung ermittelt. Die Konzentration des Dampfes ließ sich dabei mehr oder weniger genau aus der Temperatur der mit ihm in Berührung befindlichen reinen Flüssigkeit ermitteln. Mit Ausnahme von Schwefelkohlenstoff erforderten die benutzten Sättigungsstoffe die Anwendung von Glasapparaten, und so sind die ersten drei im folgenden beschriebenen Apparate aus schwerschmelzbarem Glase hergestellt.

Apparat A. Wie Abb. 1 zeigt, besteht er aus einem U-förmig gebogenen Gefäß, das etwa 175 ccm Rauminhalt hat und in seinem einen Schenkel *B* bis etwa zur gestrichelten Linie *h* mit dem Sättigungsstoffe gefüllt war, während in den andern Schenkel *A* das den Chabasit enthaltende Versuchsgefäß *G* mit Hilfe der Trägerstange *T* eingeführt wird. Hierbei wird die zentrale Stellung des Gefäßes *G* im Apparate durch drei kleine an der Trägerstange

angebrachte Zapfen gewährleistet. Das Versuchsgefäß *G* hatte eine 8 mm weite Oeffnung mit abgeschrägtem Schliffrand, die durch Aufsetzen eines gut eingeschliffenen, mit Ramsay-Fett eingefetteten Käppchens vor dem Hinein- und nach dem Herausbringen des Gefäßes aus dem Apparat verschlossen gehalten werden konnte — vgl. Abb. 1a —. Bei diesem Apparate, der nur für leichtflüchtige Sättigungsstoffe verwendet wurde, war auf eine Heizung des Schenkels *B* verzichtet. Es wurde nur das Versuchsgefäß *G* auf

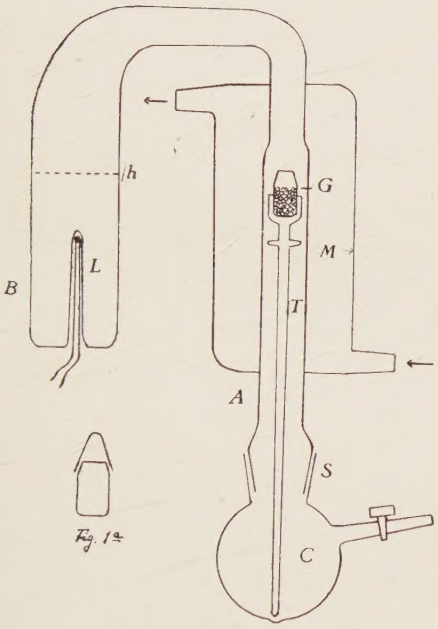


Abb. 1

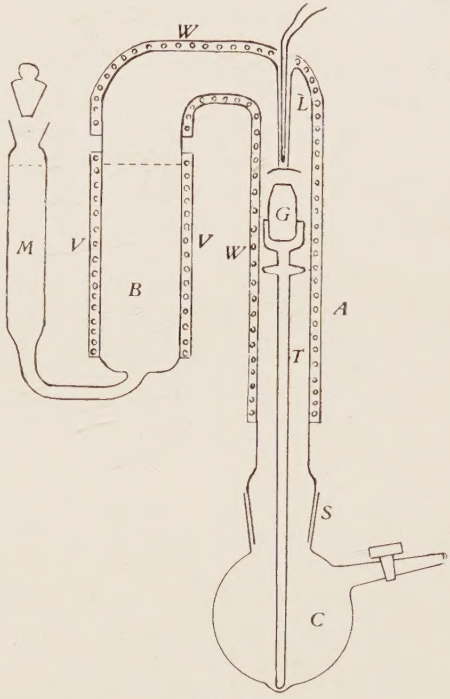


Abb. 2

einer höheren konstanten Temperatur erhalten, indem durch einen den Schenkel *A* umgebenden Glasmantel *M* die Dämpfe einer siedenden Flüssigkeit geleitet wurden. Infolge dieser Heizung stieg die Temperatur im Schenkel *B* auf 30 bis 35 °, was mit Hilfe eines bei *L* eingeführten Thermoelementes festgestellt werden konnte. Der Schenkel *A* war unten durch einen Schliff *S* verschlossen, in dessen kugelförmigem Ansatze *C* sich das Destillat des Sättigungsstoffes sammelte, und von dem aus ein Hahn zur Vakuumpumpe führte.

A p p a r a t B. (Abb. 2.) Bei diesem Apparat wurde durch den um Schenkel *B* gelegten elektrischen Ofen *V* der Sättigungsstoff

zum Sieden erhitzt, um so mit höheren Dampfdrucken als bei Apparat A arbeiten zu können. Der durch einen Stopfen verschließbare Ansatz *M* am Schenkel *B* dient zum Ein- und Nachfüllen des Versuchsstoffes. Die Ueberhitzung der Dämpfe erfolgte bei diesem Apparat, der zu Untersuchungen bei höheren Temperaturen verwendet wurde, durch einen zweiten elektrischen Ofen *W*, dessen Wicklung, etwa 1 cm oberhalb des Ofens *V* beginnend, den Schenkel *A* umgab. Die hiermit erreichte Ueberhitzungstemperatur des Versuchsgefäßes *G* wurde durch das Thermoelement *L* gemessen. Die Lötstelle desselben befand sich

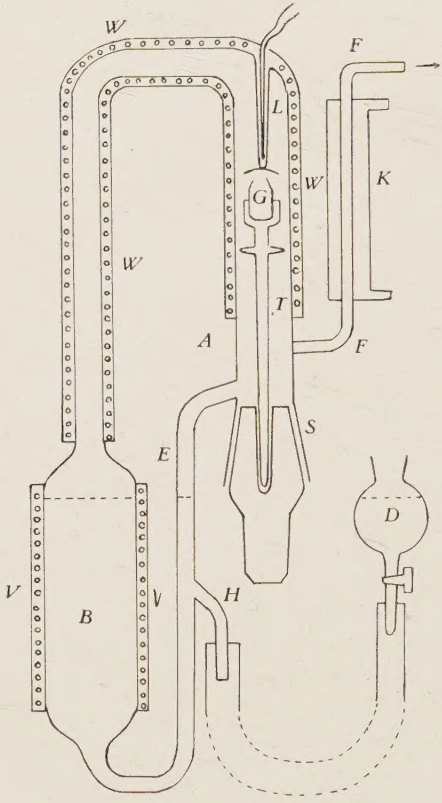


Abb. 3

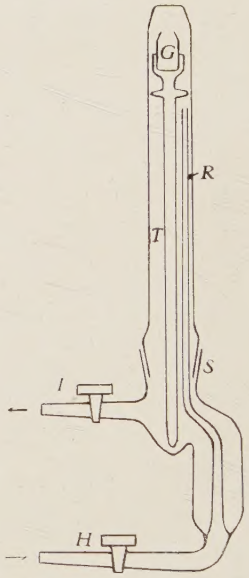


Abb. 4

dicht oberhalb der Oeffnung des Gefäßes *G* in einem Glasrohr, das an seinem unteren geschlossenen Ende einen nach unten konkaven Schirm trug, um das Hineinfallen irgendwelcher Partikel in das Versuchsgefäß zu verhüten.

Apparat C. (Abb. 3.) Dieser wies gegenüber den beiden vorangehenden Apparaten insofern eine grundlegende Aenderung auf, als die überdestillierenden Dämpfe des Sättigungsstoffes nach Durchlaufen des Schenkels *A* kondensiert durch das Rohr *E* in den Schenkel *B* zurückgelangten, so daß ein kontinuierlicher Betrieb

mit ein und derselben Ausgangsmenge des Sättigungsstoffes möglich war. Das Rohr *F* führte zur Vakuumpumpe und war mit einem Kühler *K* zum Zurückhalten der Dämpfe umgeben. Das Ansatzrohr *H* war nur bei den Versuchen mit Quecksilber geöffnet und war dann durch einen 80 cm langen Vakuumschlauch mit dem Niveaugefäß *D* verbunden und mit Quecksilber gefüllt. Mit Hilfe dieser Einrichtungen ließ sich bei gegen außen verschlossener Apparatur Atmosphärendruck in dieser aufrechterhalten, oder auch der im Apparat herrschende Druck roh messen.

Apparat D. Dieser war der schon von O. Weigel und E. Steinhoff bei ihrer Untersuchung der Aufnahme organischer Flüssigkeitsdämpfe durch Chabasit (3) verwendete und ausführlich beschriebene Metallapparat, der die einwandfreieste Durchführung der Experimente erlaubte, aber wegen seines Materials nur bei den Versuchen mit Schwefelkohlenstoff verwendet werden konnte. Die bei dieser Apparatur verwendeten Versuchsgefäße und die Methode der Versuchsausführung waren völlig die gleichen wie in jener früheren Untersuchung.

Es war vorauszusehen, daß bei den Apparaten B und C die Angaben des Thermoelementes erheblich von der wahren Temperatur der Versuchsprobe im Apparat abweichen würden. Um diese Abweichungen zu ermitteln, wurde einmal an Stelle des Versuchsgefäßes *G* ein Thermoelement in den Apparat eingeführt und dessen Angabe mit der des äußeren Thermoelementes *L* verglichen. Zweitens wurden die Schmelzpunkte von Stücken chemisch reinen Bleis und Zinks, die sich im Versuchsgefäß *G* befanden, mit Hilfe des Thermoelementes *L* ermittelt, deren Abweichung von den bekannten richtigen Werten die gesuchte Korrektion für die betreffenden Temperaturen ergab.

Entwässerungsapparat. (Abb. 4.) Die Entwässerung des Chabasits vor seiner Einführung in die Apparate A—D erfolgte in dem in Abb. 4 wiedergegebenen Apparate, der von unten in einen vertikal stehenden elektrischen Röhrenofen soweit hineingeschoben wurde, daß das obere Apparatende sich in der Ofenmitte befand, deren Temperatur durch ein Thermometer gemessen wurde. Der Apparat besteht aus einem oben geschlossenen, unten mit einem Schliff versehenen Rohr aus schwerschmelzbarem Glase, in welches das Versuchsgefäß *G* mit dem Chabasit auf derselben Trägerstange eingeführt wird, die es später in den Apparaten A, B, C trägt. An den unteren Schliff *S* paßt ein Ansatz, der eine konische Ausweitung zur Aufnahme des unteren Endes der Trägerstange besitzt und durch zwei Hähne *J* und *H* mit der Vakuumpumpe bezw. Trockentürmen verbunden ist. Durch Oeffnen oder Schließen des Hahnes *H* bei saugender Vakuumpumpe wird der Apparat entweder von einem Strome trockener Luft, die durch das an den Hahn *H* sich anschließende dünne Rohr *R* bis dicht an das Versuchsgefäß

herangeführt wird, durchströmt, oder es wird evakuiert. Es gelang so bei 350 bis 360 ° innerhalb einer halben Stunde etwa 84 Prozent des ursprünglichen Wassergehaltes aus dem Chabasit zu entfernen. Da die Gefahr besteht, daß der Zeolith durch eine langdauernde Vorbehandlung bei hoher Temperatur dauernde Veränderungen erleidet, so ist eine solche schonende Entwässerung, wie sie durch die getroffene Anordnung gewährleistet wird, und welche — wie besondere Versuche ergaben — keinerlei merkliche irreversible Veränderungen des Zeoliths nach sich zog, eine wesentliche Vorbedingung für die Erzielung einwandfreier Versuchsergebnisse.

2. Versuchsmaterial.

Zu den meisten der im folgenden mitgeteilten Versuche ist der gleiche sorgfältig ausgesuchte und gereinigte Chabasit von Nieder-Ofleiden benutzt worden, von dem ein Teil bereits zu den Untersuchungen von O. Weigel und E. Steinhoff (3) verbraucht worden war. Zwei damals ausgeführte Analysen ergaben folgende Zusammensetzung:

	I	II
SiO_2	46,44 %	46,58 %
Al_2O_3	20,21	20,18
CaO	11,25	11,21
Na_2O	1,00	0,97
H_2O	22,14	22,09
Summe . . .	101,04	101,03

Für weiter unten folgende Berechnungen wurde ein „Molekulargewicht“ des wasserfreien Chabasits von 368,92 angenommen, das sich als das Gewicht der auf ein Al_2O_3-Mol entfallenden Molmengen des Chabasits aus obigen Analysen berechnet. Der Wassergehalt des Chabasits, der ja erheblichen Aenderungen während der seit jenen Analysen verstrichenen Zeit unterworfen sein konnte, wurde durch zwei, mehrere Monate zeitlich auseinander liegende Bestimmungen neu zu 21,51 bzw. 21,42 Prozent festgestellt. Wegen der geringen vorhandenen Menge dieses ausgezeichnet reinen und homogenen Chabasits wurde zu Versuchen, die mehr qualitative Feststellungen anstrebten, solcher von der Gansburg, dem Vogelsberg und Annerod bei Gießen verwendet, der in gleicher Weise wie der Chabasit von Nieder-Ofleiden ausgesucht, gereinigt und in 1 bis 2 mm große Stücke zerkleinert war. Das „Molekulargewicht“ des Chabasits von der Gansburg wurde auf Grund einer in Dölter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. II, 3, pag. 81, mitgeteilten Analyse zu 422,1, sein Wassergehalt zu 21,01 Prozent angenommen. Für den Chabasit von Annerod ergaben sich zufolge der Analyse

auf pag. 80 derselben Quelle die entsprechenden Zahlen 406,9 bzw. 22,29 Prozent.

II. Die Versuchsreihen.

Die Ergebnisse der Versuchsreihen sind in Tabellenform mitgeteilt. Am Kopf dieser Tabellen bedeutet die in der ersten Reihe dem Worte „Chabasit" vorgesetzte Zahl die bei Beginn des Versuches im Zeolith noch enthaltene Menge Wasser in Gewichtsprozenten. Darunter folgt in der zweiten Reihe die Angabe des benutzten Apparates (vgl. Kapitel I) und die Temperatur, auf welcher der Zeolith während des Versuches gehalten wurde — Ueberhitzungstemperatur. Von den folgenden drei Reihen geben die zwei ersten das Ausgangsgewicht des Chabasits vor seiner Entwässerung und das sich daraus auf Grund der Analyse berechnende Gewicht wasserfreien Chabasits an. Die letzte Reihe enthält die Anzahl Wassermole, die nach der dem Versuche vorangehenden Entwässerung in einem Mole wasserfreien Chabasits noch enthalten waren. Von den vertikalen Spalten der Tabellen gibt die erste die Versuchsdauer, die zweite das Gewicht der verwendeten Chabasitmenge zur betreffenden Versuchszeit an. In der dritten Spalte findet sich bei den Versuchen mit Quecksilber, Quecksilberverbindungen und Brom die Anzahl Mole Fremdstoff, die von einem Mol wasserfreien Chabasits aufgenommen ist, wobei dieser Betrag aus dem entsprechenden Werte der Spalte 2 unter der Annahme berechnet wurde, daß die bei Versuchsbeginn im Chabasit noch vorhandene Wassermenge unverändert geblieben sei. Bei den Versuchen mit Schwefelkohlenstoff ist in der dritten Spalte die unter gleicher Voraussetzung berechnete Fremdstoffmenge in Milligrammen angegeben, die von einem Gramm wasserfreien Chabasits aufgenommen war, da — wie weiter unten ausführlich dargelegt — hier nicht klar festgestellt werden konnte, in Form welcher Verbindungen der aufgenommene Schwefelkohlenstoff im Zeolith enthalten ist.

1. Die Versuche mit Quecksilber.

Zunächst wurden die oben angeführten Beobachtungen Grandjeans (1) einer qualitativen Nachprüfung unterzogen. Es ergab sich, daß Chabasitkörnchen, wenn sie in offenem Glasgefäß auf Quecksilber von 130 bis 135° C geworfen wurden, schnell an ihrer der Luft zugewandten Oberfläche eine graue bis dunkelgraue Färbung annahmen, die bisweilen auch braun ausfiel — besonders, wenn die Erhitzung des Quecksilbers auf 200° oder noch höher gesteigert wurde. Führte man den gleichen Versuch in sorgfältig getrockneter Luft durch, so ergaben sich stets braune bis braungelbe Farben der Chabasitkörner, so daß die Graufärbung offensichtlich auf die Wirkung von Wasserdämpfen zurückzuführen ist.

Hiermit im Einklang färben sich auch die braunen Kristalle beim Herausnehmen aus dem Quecksilber in der Luft schnell schwarz, ein Farbenumschlag, der sich augenblicklich vollzieht, wenn man die Chabasitkörner mit Wasser befeuchtet. Nachdem so in Uebereinstimmung mit Grandjeans Angaben festgestellt war, daß Quecksilber in irgendeiner Form von Chabasit aufgenommen wird,

Tabelle 1

Quecksilberversuch mit 4,77 prozentigem Chabasit von Annerod. Apparat B. Ueberhitzungstemperatur: 420°.

Nichtvorbehandelte Chabasitmenge: 1,3455 g. Wasserfreie Substanz: 1,0456 g. 1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 1,38 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + HgO g	Mole HgO auf 1 Mol wasserfreien Chabasit
0,—	1,1097	—
2,75	1,1852	0,14
4,75	1,3184	0,37
6,15	1,3685	0,46
6,65	1,4113	0,54
8,65	1,4641	0,64
11,50	1,5259	0,75
11,75	1,5611	0,81
14,35	1,5798	0,84
14,92	1,6237	0,92
17,92	1,7707	1,01
24,15	1,9273	1,47
34,65	2,0747	1,73
37,85	2,1515	1,87
39,65	2,1448	1,86
42,65	2,1742	1,91
50,65	2,1861	1,93
52,15	2,2086	1,97
55,15	2,1981	1,95
59,85	2,2523	2,05

wurden quantitative Untersuchungen dieser Aufnahme durchgeführt, bei denen das verwendete Quecksilber chemisch rein und durch Erhitzen bis nahe zum Siedepunkt entwässert war. Da der Chabasit, um mit siedendem Quecksilber arbeiten zu können, auf 380 bis 420° erhitzt wurde, so war es nicht möglich, das Versuchsgefäß *G* sofort bei der Herausnahme aus dem Apparat zu schließen. Erst nachdem es sich auf etwa 120° abgekühlt hatte, konnte das eingefettete Käppchen aufgesetzt werden. Damit der Chabasit während der zu dieser Abkühlung erforderlichen Zeit von wenigen Minuten keine wesentlichen Mengen Wasser aufnahm, wurde das Versuchsgefäß zunächst aus dem Apparat in einen röhrenförmigen Exsikkator überführt.

Ein erster Versuch wurde mit Chabasit von Annerod im Apparat B ausgeführt. Sofort nach Einbringen des entwässerten Zeoliths in den Apparat wurde dieser mit der Wasserstrahlluft-

pumpe evakuiert, während gleichzeitig das Quecksilber zum Sieden erhitzt wurde, um so die in den Apparat beim Oeffnen eingedrungene feuchte Luft so schnell wie möglich zu entfernen. Nach 10 Minuten wurde die Pumpe abgeschaltet und der Apparat geschlossen. Jedesmal wenn der Chabasit nach erfolgter Wägung in den Apparat gebracht war, wurde dieser aufs neue evakuiert, um nach Möglichkeit den störenden Einfluß feuchter Luft auszuschließen.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Tabelle 1 und durch eine Kurve der Abb. 5 wiedergegeben. Während die Erhitzungstemperatur sonst durchweg 420 ° betrug, wurde sie von der 12. bis zur 15. Versuchsstunde auf 460 ° erhöht, ohne daß eine deutliche Aenderung im Gang der Fremdstoffaufnahme zu bemerken war. Ein konstanter Endwert wurde bei dem 60 Stunden dauernden Versuche nicht erreicht. Vielmehr steigt die Kurve der Abb. 5 auch noch in den letzten Versuchszeiten deutlich, wenn auch erheblich langsamer als zu Beginn, an. Es wurde an dem zu diesem Versuche verwendeten Chabasit geprüft, wie weit sich durch Erhitzen in Luft das von ihm aufgenommene Quecksilber bzw. die Quecksilberverbindung wieder austreiben ließ.

Es wurde hierzu das Versuchsgefäß in den Entwässerungsapparat eingeführt und unter Durchleiten von Luft zunächst auf 200 ° erhitzt, wobei sich bereits an den Apparatwänden ein Quecksilberbeschlag bildete. Als dann weiter auf 360 bis 400 ° 4 Stunden lang erhitzt wurde, verlor der Chabasit 512,7 mg seines Gewichtes, also etwa die Hälfte des von ihm aufgenommenen Fremdstoffes. Die vorher braune Farbe ging dabei in ein fahles Gelb über, das sich in Braun bis Dunkelgrau umwandelte, als man den Chabasit drei bis vier Tage bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft liegen ließ. Hierbei nahm der Chabasit wieder Wasser auf, dessen Menge nach vier Monaten 189,1 mg, also etwa zwei Fünftel des ursprünglichen Wassergehaltes betrug. Bei der Durchführung des Aufnahmeversuches fiel der Umstand auf, daß die zwischen zwei Wägungen liegende Gewichtszunahme des Zeoliths in hohem Grade von dem Ausmaß der Erneuerung der Luft zu Beginn eines jeden solchen Versuchsabschnittes abzuhängen schien. Es ergab sich hieraus die Vermutung, daß nicht metallisches Quecksilber, sondern eine Quecksilbersauerstoffverbindung in den Zeolith aufgenommen wurde, was sowohl mit unserer Auffassung von dem Aufnahmevorgange im Zeolith im Einklang stand, als auch mit der verhältnismäßig lichten Farbe, die selbst noch Chabasit, welcher mehr als sein Eigengewicht an Quecksilber aufgenommen hat, aufweist.

Um diese Vermutung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde die Aufnahme von Quecksilberdampf durch Chabasit unter möglichst vollständigem Ausschluß der Luft untersucht. Hierzu wurde der Apparat C (Abb. 3) benutzt, wobei sofort nach Hineinbringen der

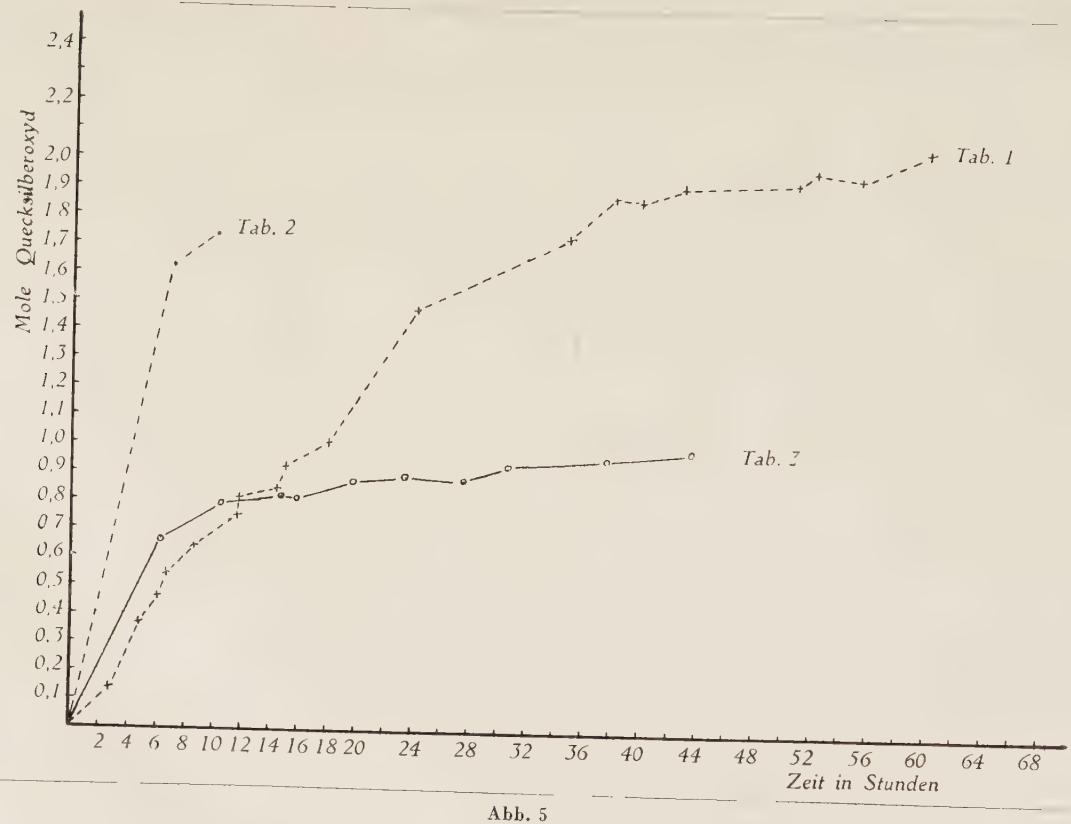

Mole Quecksilberoxyd
2,4
2,2
2,0
1,9
1,8
1,7
1,6
1,5
1,4
1,3
1,2
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
Tab. 1
Tab. 2
Tab. 3
2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68
Zeit in Stunden

Abb. 5

Versuchssubstanz durch eine bei *F* angeschlossene Quecksilberdampfstrahlpumpe evakuiert, und gleichzeitig das Quecksilber in *B* schnell zum Sieden erhitzt wurde.

Bei einem ersten Versuch diente Chabasit von Annerod, der bis auf 6,08 Prozent entwässert war, als Versuchssubstanz. Der Dampfdruck im Apparat betrug während des Versuches 25 bis 27 mm Hg, die Ueberhitzungstemperatur 330 bis 335 °. Der Versuch konnte nicht über eine Dauer von 50 Minuten ausgedehnt werden, da allmählich eine stärkere Erwärmung des bei *H* angesetzten Schlauches eintrat. Die Wägungen ergaben folgendes:

Nicht vorbehandelter Chabasit	0,5243 g
Entwässerter Chabasit bei Versuchsbeginn	0,4398 g
Entwässerter Chabasit nach Behandlung mit Hg-Dampf	0,4380 g.

Der Chabasit hatte also unter diesen Versuchsbedingungen nicht nur keine Gewichtszunahme, sondern im Gegenteil eine Gewichtsabnahme erfahren, die offenbar durch eine Wasserabgabe des Zeoliths bedingt war, da sich im Rohre *F* ein leichter Anflug von Feuchtigkeit während der Durchführung des Versuches bildete.

Dieses Versuchsergebnis konnte nun entweder im Sinne der vorher gehegten Vermutungen dahin gedeutet werden, daß der Zeolith reinen Quecksilberdampf überhaupt nicht aufnimmt; es lag aber auch die Möglichkeit vor, daß der niedrige im Apparat herrschende Dampfdruck die Ursache des negativen Befundes war. Um hierüber eine Entscheidung herbeizuführen, wurde der Versuch unter sonst ganz entsprechender Anordnung so durchgeführt, daß nach Entfernung der Luft durch die Hochvakuumpumpe reiner trockener Wasserstoff in den Apparat eingelassen und die Apparatur während des Versuches dauernd unter Atmosphärendruck gelassen wurde, während ein den unteren Teil des Rohres *A* ständig durchströmender Wasserstoffstrom das Eindringen von Luft verhinderte. Der auch zu diesem Versuche verwendete Chabasit von Annerod war bis zu 6,93 Prozent entwässert, enthielt also noch 55,8 mg Wasser. Die Ueberhitzungstemperatur des Zeoliths betrug 390 °, während das Quecksilber im Gefäß *B* in lebhaftem Sieden erhalten wurde. Die nicht vorbehandelte Chabasitmenge betrug 0,8060 g, die der entwässerten Substanz 0,6829 g.

Nach einer Versuchsdauer von 1½ Stunden hatte der Zeolith im Quecksilberdampf eine Gewichtsabnahme von 23,7 mg, nach 3½ Stunden eine solche von 22,5 mg erfahren; sein Gewicht war also bereits nach dem ersten Versuchsabschnitt so gut wie konstant geworden. Die Zeolithkörner waren nach diesem Versuche fast ebenso hell und durchsichtig wie vorher. Es geht also aus diesen Versuchen einwandfrei hervor, daß reiner Quecksilberdampf nicht vom Chabasit aufgenommen wird.

Tabelle 2

Quecksilberversuch mit 4,45prozentigem Chabasit von N-Ofleiden. Apparat C. Ueberhitzungstemperatur: 390°—400°.

Nichtvorbehandelte Chabasitmenge: 0,6533 g. Wasserfreie Substanz: 0,5130 g. 1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 1,16 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + HgO g	Mole HgO auf 1 Mol wasserfreien Chabasit
0	0,5421	—
7	1,0298	1,62
10	1,0637	1,73

Tabelle 3

Quecksilberversuch mit 4,15prozentigem Chabasit von N-Ofleiden. Apparat B. Ueberhitzungstemperatur: 400°—420°.

Nichtvorbehandelte Chabasitmenge: 0,5946 g. Wasserfreie Substanz: 0,4669 g. 1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 1,08 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + HgO g	Mole HgO auf 1 Mol wasserfreien Chabasit
0,—	0,4916	—
6,25	0,6724	0,66
10,50	0,7074	0,79
14,80	0,7168	0,82
15,80	0,7129	0,81
19,80	0,7296	0,87
23,30	0,7358	0,89
27,60	0,7338	0,88
30,60	0,7472	0,93
37,60	0,7552	0,96
43,60	0,7633	0,99

Es wurden nun mit Apparat B zwei weitere Versuchsreihen ausgeführt, bei denen aber das Rohrende *F* durch Türme mit Chlorcalcium und Aetznatron mit der Außenluft in Verbindung stand, so daß Sauerstoff in den Apparat beim Versuch eintreten konnte. Wie die Tabellen 2 und 3 sowie die zugehörigen Kurven der Abb. 5 zeigen, findet unter diesen Umständen sofort eine Aufnahme von Quecksilber durch den Chabasit statt, die anfänglich schnell, dann langsamer erfolgend einem Endwerte zuzustreben scheint, der aber bei keinem der Versuche erreicht wurde. Daß bei diesen beiden Versuchen die Steilanstiege der Kurven so sehr verschieden großen Mengen aufgenommenen Fremdstoffes entsprechen, hat wohl darin seinen Grund, daß bei dieser Versuchsanordnung die in gegebener Zeit aufgenommene Menge von der Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes zum Zeolith hin abhängt, die wiederum ihrerseits von einer Reihe nicht kontrollierbarer Faktoren, so besonders von der Stärke des Siedens im Quecksilbergefäß *B* des Apparates ausschlaggebend beeinflußt wird. Sowohl bei diesen Versuchen wie auch bei

dem der Tabelle 1, wo ebenfalls Luft Zutritt zum Innern des Apparates hatte, bildete sich innerhalb der ersten Versuchsstunden an der Trägerstange *T*, 1 bis 2 cm unterhalb des Versuchsgefäßes *G*, ein roter Anflug von HgO.

Auf Grund dieser Befunde kann es als erwiesen gelten, daß reiner Quecksilberdampf bei der angewandten Versuchstemperatur nicht vom Chabasit aufgenommen wird, und daß bei Gegenwart von Luft die Aufnahme von Quecksilber durch den Zeolith in Form einer Quecksilber-Sauerstoff-Verbindung erfolgt. Nach der Färbung, welche solche quecksilberhaltigen Chabasite aufweisen, liegt es am nächsten, an Mercurioxyd zu denken, das sich ja auch bei den entsprechenden Versuchen im Apparate bildete, und es ist darum auch in den Tabellen 1 bis 3 die Molmenge des aufgenommenen Fremdstoffes als HgO berechnet worden. Das Verhalten solcher quecksilberhaltigen Chabasite gegenüber feuchter Luft oder bei Befeuchten mit Wasser, wobei sie — wie oben mitgeteilt — sich schwarz färben, läßt es aber doch zweifelhaft erscheinen, ob das aufgenommene Quecksilber wirklich als HgO im Zeolith enthalten ist; denn es wäre nicht einzusehen, wie durch Reaktion mit Wasser aus diesem HgO eine schwarz gefärbte Quecksilberverbindung entstehen sollte. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß Hg_2O, über dessen Eigenfarbe nichts Sicheres bekannt ist, oder vielleicht sogar das bei gewöhnlicher Temperatur unbeständige $Hg_2(OH)_2$ im Zeolith enthalten ist, das durch die Anlagerungsreaktion an den Zeolith stabilisiert wäre — in ganz analoger Weise, wie das weiter unten bei der Aufnahme sonst instabiler Schwefelmoleküle ausführlicher dargelegt ist. Falls diese unbeständigen Oxydulverbindungen des Quecksilbers im Zeolith vorliegen, so wäre es klar, daß der Zutritt von Wasser, das durch seine Wiederanlagerung an das Silikatgitter die Bindung der vorher aufgenommenen Fremdstoffe an dieses lockert oder völlig aufhebt, den Zerfall der nun nicht mehr stabilisierten Quecksilberverbindung unter Abspaltung von metallischem Quecksilber und dadurch bedingter Schwarzfärbung eingeleitet. Da aber hinsichtlich der wirklich vorliegenden Verhältnisse nur Vermutungen ausgesprochen werden können, so ist der Berechnung der Molmenge des Fremdstoffes die Annahme, er bestehe aus HgO, zugrunde gelegt. — Es sei zum Schluß noch kurz auf die Möglichkeit hingewiesen, daß auch reiner Quecksilberdampf vom Chabasit aufgenommen werden kann, nämlich dann, wenn der Versuch bei Temperaturen ausgeführt wird, wo neben Quecksilberatomen auch zweiatomige Moleküle auftreten. Nach G. Meyer (4) besteht flüssiges Quecksilber zu 23 Prozent aus zweiatomigen Molekülen, deren Menge bei 100° nur noch 9 Prozent ausmacht, um dann beim Siedepunkt auf 0 zu sinken. Es erscheint durchaus möglich, daß die zweiatomigen Quecksilber-

moleküle vom Zeolith aufgenommen werden, analog wie dies bei H_2 oder N_2 geschieht.

2. Versuch mit Sublimat.

Dieser Versuch wurde ebenfalls im Apparat B ausgeführt, der nach Hineinbringen des Chabasits in die Dämpfe des im Schenkel *B* siedenden Sublimats einige Zeit evakuiert und dann durch Türme mit Chlorcalcium, Aetznatron und Pyrogallol in Verbindung mit der Außenluft unter Atmosphärendruck belassen wurde. Wie Tabelle 4 und die zugehörige Kurve der Abb. 6 zeigt, erreicht die

Tabelle 4

Sublimatversuch mit 3,07 prozentigem Chabasit von N-Ofleiden. Apparat B. Ueberhitzungstemperatur: 360—370°.

Nichtvorbehandelte Chabasitmenge: 0,3434 g. Wasserfreie Substanz: 0,2697 g. 1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 0,80 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + $HgCl_2$ g	Mole $HgCl_2$ auf 1 Mol wasserfreiem Chabasit
0,—	0,2802	—
4,75	0,5074	1,14
6,50	0,5083	1,15

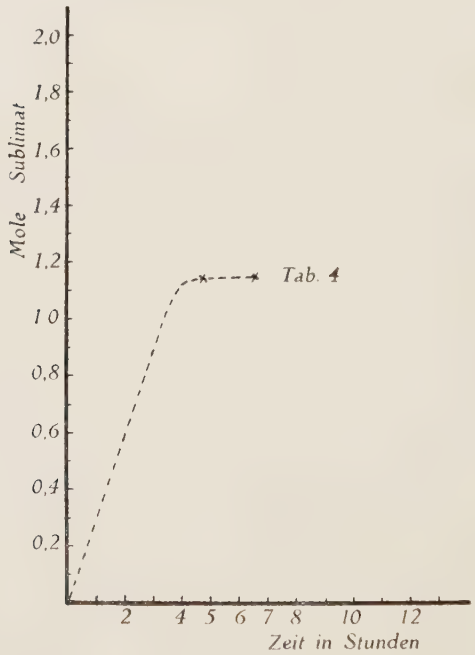


Abb. 6

Aufnahme dieses Fremdstoffes sehr schnell einen maximalen Endwert. Der Versuch wurde nach Erreichung desselben abgebrochen, da das sehr unangenehme Arbeiten mit dieser Substanz eine möglichst kurze Dauer dieser Versuche wünschenswert machte. Die Chabasitkörner waren nach dem Versuche zu einem feinen weißen Pulver zerfallen, was wohl vor allem auf die sehr große Geschwindigkeit, mit der sich die Aufnahme vollzieht, zurückzuführen ist, da in analoger Weise bei plötzlicher Aufnahme von Wasser und Ameisensäure ein solcher Zerfall zu Pulver eintritt. Daß der Zeolith auch nach der Behandlung mit Sublimat

noch keineswegs in seinem Feinbau zerstört ist, geht aus den weiter unten behandelten — Röntgenaufnahmen, die von diesem Pulver gemacht wurden, und aus der Tatsache hervor, daß so behandelter Chabasit bei Liegen an der Luft wieder Wasser aufzunehmen vermag.

3. Versuche mit Brom.

Nachdem bei den Versuchen mit Quecksilber festgestellt war, daß der einatomige Dampf dieses Elementes von Chabasit nicht

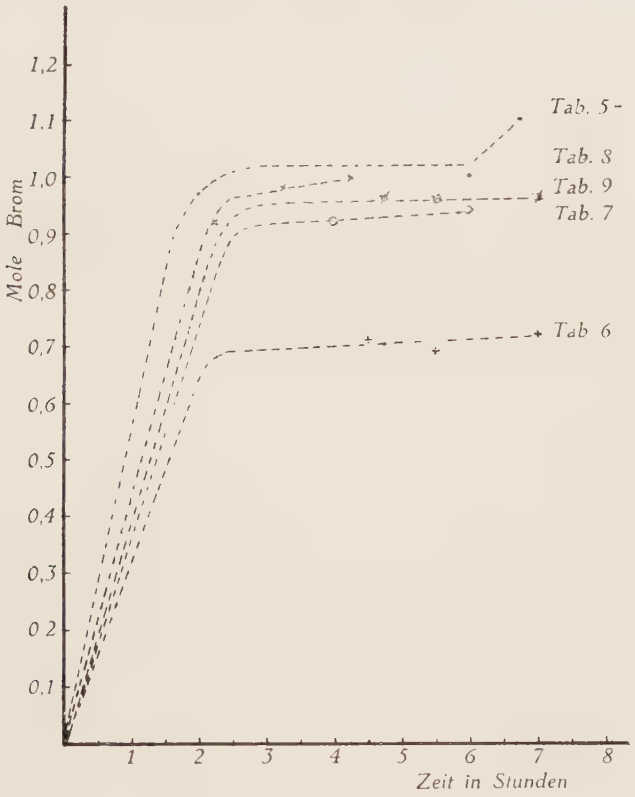


Abb. 7

aufgenommen wird, lag es nahe, nun ein Element mit zweiatomigen Dampfmolekeln zu untersuchen. Vorversuche hatten ergeben, daß auch Joddampf nicht in das Zeolithgitter eintritt, was zufolge der beträchtlichen Größe dieser Molekel — b_k-Wert nach van Laar 440×10^{-5} — von vornherein erwartet werden mußte. Es wurde daher Brom als Sättigungsstoff benutzt, das nach seinem b-Werte vom Chabasit aufgenommen werden sollte.

Es wurden sechs Versuchsreihen ausgeführt, die erste (Tabelle 5) im Apparat A, wobei das im Schenkel *B* befindliche Brom zunächst nur durch Wärmeleitung von dem durch siedenden Wasserdampf auf 100 ° erhaltenen Schenkel *A* her sich auf 30 °—35 ° erwärmte, und der Apparatraum mit Bromdämpfen der dieser Temperatur entsprechenden Sättigungskonzentration durch mehrfaches Evakuieren nach Möglichkeit erfüllt wurde. Nach der sechsten Versuchsstunde, als die Aufnahme bereits als beendet angesehen werden konnte, wurde durch Erwärmen des Broms im Schenkel *B* bis zum Sieden die Konzentration des Bromdampfes im Schenkel *A*

Tabelle 5

Bromversuch mit 4,1 prozentigem Chabasit von Annerod. Apparat A. Ueberhitzungstemperatur: 100 °.

Nichtvorbehandelte Chabasitmenge 0,4793 g. Wasserfreie Substanz 0,3725 g. 1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 1,19 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + Brom g	Mole Brom auf 1 Mol wasserfreien Chabasit
0,—	0,3921	—
2,—	0,5337	0,97
4,—	0,5437	1,04
6,—	0,5390	1,00
6,75	0,5526	1,10

wesentlich erhöht, was — wie die Tabelle 5 und Abb. 7 zeigen — ein sofortiges neues Ansteigen der Aufnahme nach sich zog.

Der behandelte Chabasit hatte eine dem freien Brom ähnliche braunrote Farbe angenommen. Von den so aufgenommenen 160,5 mg Brom gab der Chabasit 154,4 mg wieder ab, als er im Entwässerungsapparat unter Durchleiten eines Luftstromes eine Stunde auf 360 °—380 ° erhitzt wurde.

Die übrigen fünf Versuchsreihen wurden in dem Apparat C ausgeführt, wobei das Ansatzrohr *H* verschlossen war. Das Brom siedete hierbei unter Atmosphärendruck, indem der zu Beginn evakuierte Apparat während des Versuchs durch Türme mit Aetz-

Tabelle 6

Bromversuch mit 5,25 prozentigem Chabasit von N-Ofleiden. Apparat C. Ueberhitzungstemperatur: 90—95 °.

Nichtvorbehandelte Chabasitmenge: 0,7082 g. Wasserfreie Substanz: 0,5562 g. 1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 1,37 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + Brom g	Mole Brom auf 1 Mol wasserfreien Chabasit
0,—	0,5933	—
4,5	0,7644	0,71
5,5	0,7597	0,69
7,—	0,7658	0,72

Tabelle 7

Bromversuch mit 3,17 prozentigem Chabasit von N-Ofleiden. Apparat C. Ueberhitzungstemperatur: 90—95°.

Nichtvorbehandelte Chabasitmenge: 0,7907 g. Wasserfreie Substanz: 0,6210 g. 1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 0,82 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + Brom g	Mole Brom auf 1 Mol wasserfreien Chabasit
0.—	0,6460	—
4.	0,8942	0,92
6.	0,8989	0,94

Tabelle 8

Bromversuch mit 3,37 prozentigem Chabasit von N-Ofleiden. Apparat C. Ueberhitzungstemperatur: 90—95°.

Nichtvorbehandelte Chabasitmenge: 0,9424 g. Wasserfreie Substanz: 0,7401 g. 1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 0,88 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + Brom g	Mole Brom auf 1 Mol wasserfreien Chabasit
0,—	0,7718	—
2,25	1,0676	0,92
3,25	1,0840	0,97
4,25	1,0914	1,00

Tabelle 9

Bromversuch mit 2,75 prozentigem Chabasit von N-Ofleiden. Apparat C. Ueberhitzungstemperatur: 90—95°.

Nichtvorbehandelte Chabasitmenge: 0,8017 g. Wasserfreie Substanz: 0,6296 g. 1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 0,72 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + Brom g	Mole Brom auf 1 Mol wasserfreien Chabasit
0,—	0,6516	—
4,75	0,9139	0,96
5,50	0,9126	0,96
7,—	0,9135	0,96

Tabelle 10

Bromversuch mit 3,18 prozentigem Chabasit von N-Ofleiden. Apparat C. Ueberhitzungstemperatur: 90—95°.

Nichtvorbehandelte Chabasitmenge: 0,9921 g. Wasserfreie Substanz: 0,7791 g. 1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 0,83 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + Brom g	Mole Brom auf 1 Mol wasserfreien Chabasit
0,—	0,8106	—
3,—	1,1487	1,—

natron und Chlorcalcium mit der Außenluft in Verbindung stand. Das verwendete Brom war vorher durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet. Da trotzdem nachweislich noch erhebliche Mengen Wasser in ihm verblieben, wurde noch in dem Apparat selbst eine Trockenvorrichtung angebracht in Gestalt eines an der Trägerstange unterhalb des Versuchsgefäßes angesetzten Glasschälchens, das bei jedesmaligem Herausnehmen des Chabasits frisch mit P_2O_5 gefüllt wurde. Trotzdem blieb in dem Apparat bei diesen Bromversuchen ein erheblicher Wasserdampfdruck bestehen, der einen klaren Einblick in die quantitativen Verhältnisse der Aufnahme verhinderte. Um diesen Uebelstand zu beheben, wurde bei einigen der Versuchsreihen der zur Sättigung gekommene Chabasit einer quantitativen Analyse unterworfen, worüber weiter unten ausführlich berichtet wird. Alle Versuche mit Brom, die in den Tabellen 5—9 (Abb. 7) wiedergegeben sind, führten zu einem wohlausgeprägten Sättigungswerte, der — wie ein Vergleich der Versuchsergebnisse zeigt — um so höher liegt, je weiter der Chabasit vorher entwässert war.

Der mit Brom gesättigte Chabasit zeigte eine auch unter dem Mikroskop homogene rotbraune Färbung und deutlichen Pleochroismus: grün-braungelb. Beim Stehen an der Luft gab der Zeolith Brom ab und nahm Wasser auf, wobei zugleich die Farbe inhomogen, fleckig wurde und verblaßte. Hierbei bildeten sich auf den Chabasitkörnchen feine Tröpfchen, die mit Silbernitrat eine Fällung von Bromsilber gaben, also Bromwasserstoff enthielten.

In allen Tabellen der Bromversuche ist in der dritten Spalte die Anzahl der in einem Mol wasserfreien Chabasit enthaltenen Mole Brom angegeben, die unter der Voraussetzung berechnet ist, daß die gesamte Gewichtszunahme des Chabasits durch Eintritt von Brom entsteht.

Es wurde schon oben darauf hingewiesen, daß diese Voraussetzung wegen der nicht völligen Wasserfreiheit des verwendeten Broms sicher nicht zutrifft. Um diese Unklarheit zu beseitigen, wurden an einer Reihe der erhaltenen Chabasit-Brompräparate quantitative Bestimmungen des in ihnen enthaltenen Broms ausgeführt. Hierzu wurde der Chabasit in einem Quarzglasrohr in sorgfältig getrocknetem Luftstrom zwei Stunden lang auf etwa 1000° erhitzt. Die austretenden Dämpfe (Br_2 und anscheinend auch HBr) wurden in drei mit Natronlauge gefüllten Absorptionsgefäßen aufgefangen, deren Inhalt dann mit H_2O_2 gekocht, mit $AgNO_3$ versetzt und mit HNO_3 angesäuert wurde. Das ausgefallene Bromsilber wurde gewogen. Diese Analyse ergab bei dem

Chabasit, der bei dem Versuch der Tabelle 9 benutzt war, eine Brommenge von 229,2 mg, während die Gewichtszunahme dieses Chabasits beim Versuch 261,9 mg betragen hatte. Es sind hiernach also außer Brom auch noch 32,7 mg Wasser vom Zeolith aufgenommen worden. Zur Prüfung, ob mit der oben geschilderten Analysenmethode auch alles im Zeolith enthaltene Brom erfaßt würde, wurde der zum Versuch der Tabelle 10 verwendete Chabasit einer insofern abgeänderten Bestimmungsmethode des Broms unterworfen, als 0,6265 g des Zeoliths unmittelbar aus dem Versuchsgefäß heraus in verdünnte NaOH-Lösung geschüttet wurden. Der Chabasit zerfiel in der Lösung rasch unter Abgabe des Broms, das dann weiter in derselben Weise wie bei dem ersten Verfahren ermittelt wurde. Man erhielt so 162,7 mg Brom, während aus der beobachteten Gewichtszunahme des Versuches sich für die zur Analyse verwendete Gewichtsmenge eine Gesamtaufnahme von 184,4 mg errechnet, worin demnach 21,7 mg Wasser enthalten sind. Diese Wassermenge entspricht 11,8 Prozent der Gewichtszunahme, während sich der analoge Betrag für den Versuch der Tabelle 9 zu 12,5 Prozent berechnet, so daß also eine vollständig befriedigende Uebereinstimmung der Ergebnisse dieser beiden in ihrer Durchführung sehr nahe gleichen Versuche festzustellen ist. Es ist nicht ausgeschlossen, daß ein — aber wohl nur geringer — Teil des im Chabasit enthaltenen Broms in Form von BrH oder anderen Säuren des Broms vorliegt, die weit überwiegende Menge aber scheint — worauf die Farbe des Chabasits und auch Beobachtungen beim Austreiben des Broms aus dem Chabasit hinweisen — als freies Brom vorhanden zu sein. In der Uebersichts-

Tabelle 11 (Zusammenfassung)

Tabelle	1 Mol wasserfreier Chabasit enthält Mole			
	laut Wägung		laut Analyse	
	Brom	Wasser	Brom	Wasser
1	2	3	4	5
5	1,10	1,19	—	—
6	0,72	1,37	—	—
7	0,94	0,82	—	—
8	1,00	0,88	—	—
9	0,96	0,72	0,84	1,78
10	1,00	0,83	0,88	1,87

tabelle 11 sind die bei den einzelnen Bromversuchsreihen erreichten Sättigungswerte zusammengestellt, wobei auch hier die in den ersten beiden Spalten angegebenen Molwerte unter der Voraussetzung berechnet sind, daß der bei Beginn vorhandene Wassergehalt während des Versuches sich n i c h t geändert hat.

Obwohl diese Voraussetzung, wie soeben dargelegt, nicht zutrifft, so sind diese Zahlenwerte doch hier zusammengestellt, da die wahren Brom- und Wasserwerte nur für die beiden letzten Versuchsreihen auf Grund der Analysen bekannt sind, mit Hilfe deren aber sich die wahren Zahlen auch für die unter fast gleichen Versuchsbedingungen ausgeführten Versuche der Tabellen 6—8 mit ziemlicher Genauigkeit abschätzen lassen. Jedenfalls zeigt die Tabelle 11, daß bei den Versuchen ein wohldefiniertes Gleichgewicht erreicht wird, dessen Wert durchaus reproduzierbar ist. Der Berechnung der Molwerte liegt für die Tabelle 5 ein „Molekulargewicht" des Chabasits 406,9, für die übrigen Tabellen ein solches 369 (s. o.!) zugrunde.

4. Versuche mit Schwefelkohlenstoff.

F. Rinne (2), der als erster feststellte, daß entwässerter Chabasit Schwefelkohlenstoff schnell unter charakteristischen Veränderungen seiner optischen Eigenschaften aufnimmt, beim Liegen an der Luft und besonders deutlich beim Erwärmen dann aber Schwefelwasserstoff entweichen läßt, zog aus seinen qualitativen Beobachtungen bereits den Schluß, daß der Schwefelkohlenstoff bei der Aufnahme in Chabasit eine Zerlegung unter Reaktion mit dem darin enthaltenen Wasser erleide. Es erschien von Interesse, diesen Vorgang näher und quantitativ zu untersuchen, da auch hierbei neue Einblicke in den Mechanismus der Fremdstoffaufnahme durch Chabasit zu erhoffen waren.

Es wurden im ganzen 13 Versuche ausgeführt, die mit ihren Ergebnissen in den Tabellen 12—24 wiedergegeben und deren Endresultate noch einmal übersichtlich in der Tabelle 25 zusammengefaßt sind. Die ersten fünf Versuche (Tabelle 12 bis 16 einschließlich) sind insofern nur als Vorversuche zu bewerten, als sie mit Chabasit von der Gansburg und Annerod und in dem Apparat A ausgeführt wurden. Sie sind trotzdem hier mitgeteilt, weil sie zu der weiter unten folgenden Betrachtung über den Zusammenhang zwischen der im Zeolith enthaltenen Wasser- und Schwefelkohlenstoffmenge und seiner Farbe Verwendung finden. Alle übrigen Schwefelkohlenstoffversuche sind mit der weitaus die genauesten Ergebnisse liefernden Apparatur D erhalten worden. Von einigen Versuchen (Tabelle 18, 19, 20, 21) sind die Ergebnisse in der Abb. 8 durch Kurven wiedergegeben, um die Schnelligkeit der Fremdstoffaufnahme und der Erreichung eines scharf ausgeprägten Endwertes anschaulich zu machen.

Tabelle 12

Schwefelkohlenstoffversuch mit 3,75 prozentigem Chabasit von Gansburg. Apparat A. Ueberhitzungstemperatur: 100°.

Nichtvorbehandelte Chabasitmenge; 0,7758 g. Wasserfreie Substanz: 0,6128 g. 1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 1,11 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + CS_2 g	1 g wasserfreier Chabasit enthält CS_2 mg
0,—	0,6419	—
2,35	0,7161	121,1
7,—	0,7183	124,7
13,85	0,7189	125,6
23,—	0,7187	125,3

Tabelle 13

Schwefelkohlenstoffversuch mit 5,13 prozentigem Chabasit von Gansburg. Apparat A. Ueberhitzungstemperatur: 100°.

Nichtvorbehandelte Chabasitmenge: 3,2258 g. Wasserfreie Substanz: 2,5481 g. 1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 1,53 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + CS_2 g	1 g wasserfreier Chabasit enthält CS_2 mg
0,—	2,7140	—
4,25	3,0077	115,3
6,50	3,0141	117,8
10,—	3,0203	120,2
12,25	3,0227	120,8
15,25	3,0254	122,2
18,75	3,0278	123,1
20,75	3,0305	124,2
25,—	3,0316	124,6
27,75	3,0295	123,5

Tabelle 14

Schwefelkohlenstoffversuch mit 6,58 prozentigem Chabasit von Gansburg. Apparat A. Ueberhitzungstemperatur: 100°.

Nichtvorbehandelte Chabasitmenge: 3,0817 g. Wasserfreie Substanz: 2,4342 g. 1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 1,95 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + CS_2 g	1 g wasserfreier Chabasit enthält CS_2 mg
0,—	2,6371	—
10,35	2,9166	114,8
11,85	2,9179	115,4
19,85	2,9206	116,5
25,—	2,9284	119,7

Tabelle 15

Schwefelkohlenstoffversuch mit 3,91 prozentigem Chabasit von Gansburg. Apparat A. Ueberhitzungstemperatur: 100°.

Nichtvorbehandelte Chabasitmenge: 2,7286 g. Wasserfreie Substanz: 2,1553 g. 1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 1,16 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + CS_2 g	1 g wasserfreier Chabasit enthält CS_2 mg
0,—	2,2620	—
8,50	2,5534	135,2
10,—	2,5501	133,7
13,35	2,5549	135,9
15,85	2,5575	137,1
17,85	2,5591	137,8

Tabelle 16

Schwefelkohlenstoffversuch mit 6,09 prozentigem Chabasit von Annerod. Apparat A. Ueberhitzungstemperatur: 100°.

Nichtvorbehandelte Chabasitmenge: 3,0609 g. Wasserfreie Substanz: 2,3787 g. 1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 1,74 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + CS_2 g	1 g wasserfreier Chabasit enthält CS_2 mg
0,—	2,5649	—
22,75	2,8557	122,2
26,50	2,8559	122,3
28,50	2,8579	123,2
29,85	2,8572	122,9
31,85	2,8582	123,3

Tabelle 17

Schwefelkohlenstoffversuch mit 5,31 prozentigem Chabasit von N-Ofleiden. Apparat D. Ueberhitzungstemperatur: 135—136°.

Nichtvorbehandelte Chabasitmenge: 3,2969 g. Wasserfreie Substanz: 2,5890 g. 1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 1,38 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + CS_2 g	1 g wasserfreier Chabasit enthält CS_2 mg
0,—	2,7641	—
6,50	3,0678	117,3
11,50	3,0939	127,4

Tabelle 18

Schwefelkohlenstoffversuch mit 4,96 prozentigem Chabasit von N-Ofleiden. Apparat D. Ueberhitzungstemperatur: 100°.

Nichtvorbehandelte Chabasitmenge: 1,9928 g. Wasserfreie Substanz: 1,5649 g. 1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 1,29 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + CS_2 g	1 g wasserfreier Chabasit enthält CS_2 mg
0,—	1,6638	—
3,—	1,8586	124,5
6,50	1,8644	128,2
9,—	1,8618	126,5
12,—	1,8707	132,2
15,—	1,8690	131,1

Tabelle 19

Schwefelkohlenstoffversuch mit 9,01 prozentigem Chabasit von N-Ofleiden. Apparat D. Ueberhitzungstemperatur: 100°.

Nichtvorbehandelte Chabasitmenge: 1,9928 g. Wasserfreie Substanz: 1,5649 g. 1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 2,35 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + CS_2 g	1 g wasserfreier Chabasit enthält CS_2 mg
0,—	1,7445	—
1,50	1,8724	81,7
3,50	1,8726	81,9
5,75	1,8729	82,1
7,75	1,8753	83,6
9,25	1,8708	80,8
11,25	1,8705	80,6
13,75	1,8740	82,8

Tabelle 20

Schwefelkohlenstoffversuch mit 6,5 prozentigem Chabasit von N-Ofleiden. Apparat D. Ueberhitzungstemperatur: 100°.

Nichtvorbehandelte Chabasitmenge: 1,5241 g. Wasserfreie Substanz: 1,1969 g. 1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 1,69 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + CS_2 g	1 g wasserfreier Chabasit enthält CS_2 mg
0,—	1,2959	—
2,—	1,4309	112,8
5,—	1,4358	116,9
7,—	1,4329	114,5
9,5	1,4332	114,7
12,5	1,4350	116,2
18,5	1,4330	114,5
21,5	1,4332	114,7

Tabelle 21

Schwefelkohlenstoffversuch mit 5,92 prozentigem Chabasit von N-Ofleiden. Apparat D. Ueberhitzungstemperatur: 55°.
Nichtvorbehandelte Chabasitmenge: 2,7607 g. Wasserfreie Substanz: 2,1680 g.
1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 1,54 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + CS_2 g	1 g wasserfreier Chabasit enthält CS_2 mg
0,—	2,3314	—
4,—	2,6299	137,7
7,—	2,6316	138,5
9,—	2,6357	140,4
10,35	2,6321	138,7
14,35	2,6331	139,2

Tabelle 22

Schwefelkohlenstoffversuch mit 2,69 prozentigem Chabasit von N-Ofleiden. Apparat D. Ueberhitzungstemperatur: 100°.
Nicht vorbehandelte Chabasitmenge: 4,5963 g. Wasserfreie Substanz: 3,6095 g.
1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 0,70 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + CS_2 g	1 g wasserfreier Chabasit enthält CS_2 mg
0,—	3,7330	—
5,—	4,3381	167,6
6,—	4,3404	168,3
6,5	4,3470	170,1

Tabelle 23

Schwefelkohlenstoffversuch mit 4,11 prozentigem Chabasit von N-Ofleiden. Apparat D. Ueberhitzungstemperatur: 100°.
Nicht vorbehandelte Chabasitmenge: 3,3735 g. Wasserfreie Substanz: 2,6492 g.
1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 1,07 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + CS_2 g	1 g wasserfreier Chabasit enthält CS_2 mg
0,—	2,7877	—
4,—	3,1778	147,2
6,—	3,1811	148,5

Tabelle 24

Schwefelkohlenstoffversuch mit 1,88 prozentigem Chabasit von N-Ofleiden. Apparat D. Ueberhitzungstemperatur: 100°
Nicht vorbehandelte Chabasitmenge: 3,1098 g. Wasserfreie Substanz: 2,4421 g.
1 Mol wasserfreier Chabasit enthält: 0,49 Mole Wasser.

Versuchsdauer in Stunden	Wasserfreier Chabasit + Wasser + CS_2 g	1 g wasserfreier Chabasit enthält CS_2 mg
0,—	2,5496	—
2,—	2,9265	154,3
3,—	2,9342	157,5

Die zusammenfassende Tabelle 25 gibt in der ersten Spalte die Nummer der Tabelle an, welche die ausführlichen Angaben über den betreffenden Versuch enthält, Spalte 2 den beim Versuch

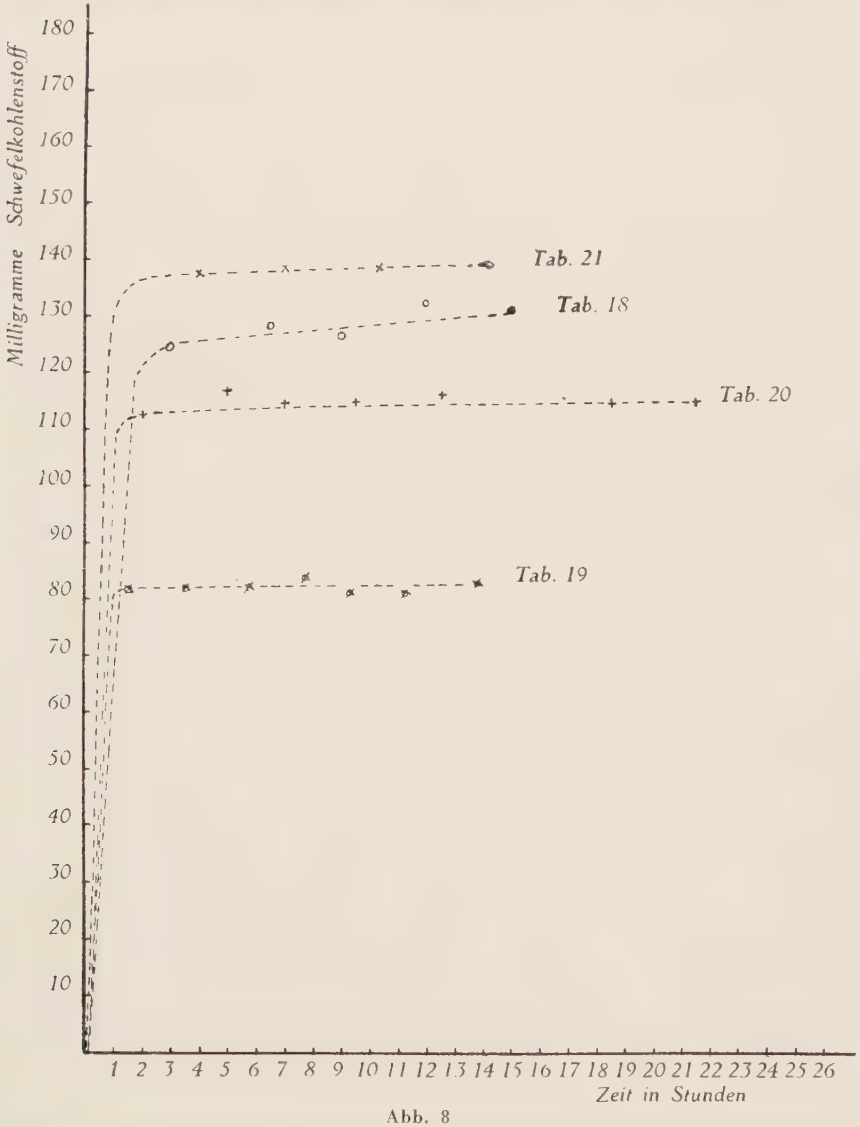


Abb. 8

benutzten Apparat, Spalte 3 die Temperatur, bei der die Aufnahme des Schwefelkohlenstoffs erfolgte, und die Spalte 4 die Farbe des Chabasits nach erfolgter Aufnahme — w = weiß, g = gelb. Die

Spalten 5 und 6 enthalten die Molmengen Wasser und Schwefelkohlenstoff, die nach Erreichung des Endgleichgewichtes in einem Mol wasserfreien Chabasits enthalten waren, wobei am Kopfe dieser Spalte das Molgewicht des wasserfreien Chabasits angegeben ist, das dieser Berechnung zugrunde liegt. Die hier angegebenen Werte sind unter der Voraussetzung errechnet, daß bei der Aufnahme des Schwefelkohlenstoffes sich der Wassergehalt des Zeoliths nicht ändert, und daß die gesamte beobachtete Gewichtszunahme des Zeoliths durch eintretenden Schwefelkohlenstoff bedingt ist. Die letzte Spalte enthält das Verhältnis der bei jedem Versuche im Endgleichgewichte vorhandenen Molmengen Wasser und Schwefelkohlenstoff (Wert der Spalte 5 : Wert der Spalte 6). Die Angaben dieser Tabelle sollen nichts aussagen darüber, in welchen Mengen der in den

Tabelle 25 (Zusammenfassung)

Tabellen	Apparat	Ueberhitzungstemperatur	Farbe	1 Mol wasserfreier Chabasit vom Mol.-Gew.: 422,1 +, 406,9 ○, 369 × enthält Mole Wasser	enthält Mole CS_2	Verhältnis der Mole $H_2O : CS_2$ (5 : 6)
1	2	3	4	5	6	7
12	A	100°	g	1,11 +	0,69 +	1,60 : 1
13	A	100°	g	1,53 +	0,69 +	2,22 : 1
14	A	100°	w	1,95 +	0,66 +	2,94 : 1
15	A	100°	g	1,16 +	0,76 +	1,52 : 1
16	A	100°	g	1,74 ○	0,66 ○	2,64 : 1
17	D	135°	?	1,38 ×	0,62 ×	2,23 : 1
18	D	100°	g	1,29 ×	0,64 ×	2,20 : 1
19	D	100°	w	2,35 ×	0,40 ×	5,86 : 1
20	D	100°	g	1,69 ×	0,56 ×	3,05 : 1
21	D	55°	g	1,54 ×	0,67 ×	2,28 : 1
22	D	100°	g	0,70 ×	0,82 ×	0,85 : 1
23	D	100°	g	1,70 ×	0,72 ×	1,49 : 1
24	D	100°	g	0,49 ×	0,76 ×	0,64 : 1

Chabasit eintretende Schwefelkohlenstoff tatsächlich als solcher im Zeolith erhalten bleibt, oder wie weit er vielmehr durch Reaktion mit dem Wasser im Zeolith umgesetzt wird; sie sollen nur ein übersichtliches Bild der direkten Beobachtungsergebnisse liefern, aus denen sich ohne weiteres zwei Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen. Es ergibt sich aus den mit dem gleichen Apparat bei gleicher Temperatur ausgeführten Versuchen zunächst, daß der Chabasit um so größere Schwefelkohlenstoffmengen aufnimmt, je weiter er entwässert wurde. Eine Ausnahme hiervon bildet der Versuch der Tabelle 24, der trotz höherer Entwässerung des Chabasits als bei dem Versuche 22 eine geringere Schwefelkohlenstoffaufnahme aufweist. Dieses Herausfallen des Versuches 24 hat vermutlich darin

seinen Grund, daß der Chabasit, um den gewünschten hohen Entwässerungsgrad zu erreichen, lange Zeit auf beträchtlich hohe Temperatur erhitzt werden mußte. Es ist bekannt, daß der Zeolith hierdurch eine irreversible Veränderung erleiden kann, die sich in einer beträchtlichen Verminderung seines Aufnahmevermögens kundgibt. So hat R. Seeliger (5) durch ähnliche Vorbehandlung die Aufnahmefähigkeit seiner Chabasitpräparate auf etwa 70 Prozent des ursprünglichen Betrages herabgedrückt. Der bei Versuch 24 erhaltene Molwert des CS_2 liegt nur etwa um 11 Prozent tiefer, als er im Anschluß an die Werte der andern Versuche zu erwarten wäre, so daß die Abweichung durchaus von der Größe ist, wie sie durch die geschilderte Vorbehandlung herbeigeführt werden kann. Weiter zeigt die Tabelle 25, daß die Farbe des mit CS_2 gesättigten Zeoliths Gelb ist, so lange das Molverhältnis Wasser : Schwefelkohlenstoff unter dem Werte von etwa 3 bleibt, dagegen in Weiß übergeht, wenn dieser Wert überschritten wird. Dem Molverhältnis 3 : 1 kommt also anscheinend eine kritische Bedeutung hinsichtlich der Farbe des CS_2-Chabasits zu.

Um nun nähere Aufschlüsse über die Vorgänge, die bei dem Eintritt des CS_2 in den Zeolith sich vollziehen, zu gewinnen, wurden eine Reihe von Analysen an Proben der oben beschriebenen Versuche ausgeführt. Zunächst wurde mit dem Chabasit der Tabellen 12 und 20 eine Verbrennung vorgenommen. Es ergaben sich hierbei CO_2-Werte, die 74 mg bzw. 160 mg CS_2 entsprachen, während nach den Wägungen bei den Versuchen 77 mg bzw. 137 mg CS_2 im Zeolith enthalten sein sollten. Bei der zweiten Probe wurde auch die bei der Verbrennung entstehende Wassermenge bestimmt, die sich zu 99,1 mg ergab, während nach den Versuchswägungen 101 mg vorhanden sein sollten. In Anbetracht der Schwierigkeiten dieser Analysen ist die Uebereinstimmung ihrer Ergebnisse mit den Wägungen der Versuche als befriedigend zu bezeichnen.

Es wurde dann versucht, durch Austreiben der im gesättigten Chabasit enthaltenen Fremdstoffe durch Erhitzen im Luftstrom und deren Auffangen in $AgNO_3$- und $Ba(OH)_2$-Lösung weiteren Aufschluß zu erhalten. Jedoch wurden hierbei keine übereinstimmenden Ergebnisse erhalten, weil offenbar eine teilweise Oxydation der entweichenden Produkte sich störend überlagerte. Befriedigend fielen diese Versuche erst aus, als reiner, trockener Stickstoff zum Austreiben benutzt wurde. Sie wurden an den Chabasitproben der drei letzten Versuche der Tabellen 22, 23, 24 ausgeführt. Der chemisch reine Stickstoff wurde einer Bombe entnommen und durchlief zur Entfernung von Verunreinigungen und zur Trocknung Waschflaschen bzw. Trockentürme mit Silbernitrat, Pyrogallol, Natronkalk, Chlorcalcium, konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd. Der Zeolith wurde in dem gleichen

Gläschen, das ihn bei der CS_2-Aufnahme enthielt, nach schnellem Abheben des Verschlusses in den sonst zur Entwässerung benutzten Apparat eingeführt, der vorher bereits sorgfältig getrocknet und mit reinem Stickstoff gefüllt war.

Bei der ersten der drei Analysen wurden die beim Erhitzen entweichenden Gase in je einer Intensiv-Waschflasche mit $AgNO_3$ und $Ba(OH)_2$ aufgefangen. Bei einer Temperatur von etwa 100 ° im Entwässerungsapparat begann sich in der $AgNO_3$-Waschflasche der erste — schwarze — Niederschlag zu zeigen, kurz darauf auch in der $Ba(OH)_2$-Waschflasche. Beide Niederschläge nahmen dauernd zu bei Erhitzung bis zu etwa 300 °, während bei der dann noch weiter bis 500 ° getriebenen Temperaturerhöhung keine sichtliche Zunahme mehr zu verzeichnen war. Während des ganzen Versuches roch der aus der Apparatur austretende Stickstoffstrom nach CS_2, anfangs sehr schwach, dann bei höherer Temperatur kräftiger, bei der höchsten Temperatur wieder kaum merklich. Bei der späteren analytischen Behandlung der erhaltenen Niederschläge ergab sich, daß nicht sämtlicher Schwefelwasserstoff in der $AgNO_3$-Waschflasche festgehalten, sondern daß ein Teil auch in die folgende Waschflasche mit $Ba(OH)_2$ eingetreten war. Es wurde daher das Filtrat des CO_2-Niederschlages oxydiert und die entstandene H_2SO_4 als $BaSO_4$ gefällt und auf Schwefel umgerechnet. So ergaben sich 0,2070 g Schwefel, die als H_2S aus dem Zeolith ausgetreten waren, und 0,0425 g Kohlensäure. Als beim Versuch die Temperatur etwa 425 ° erreicht hatte, zeigte sich am Austrittsende des Entwässerungsapparates ein leichter weißer Anflug, der, wie die nachfolgende Prüfung ergab, aus einigen Milligramm Schwefel bestand. Das Gläschen mit der Zeolithprobe wurde aus dem Entwässerungsapparat erst wieder herausgenommen, als unter fortdauerndem Durchleiten des trockenen Stickstoffes die Temperatur auf etwa 150 ° gesunken war, und sofort verschlossen. Im Augenblicke des Herausnehmens hatte der Zeolith eine tiefblaue Farbe, die aber schnell — an der obersten Schicht des Zeoliths beginnend, dann allmählich bis unten hin sich erstreckend — verblaßte und schließlich in eine gelblich-weiße Farbe überging. Eine Analyse ergab, daß 0,0730 g Schwefel im Zeolithrest noch enthalten waren.

Ursprünglich waren in dem Zeolith enthalten — vergleiche Tabelle 22 —:

0,1235 g	H_2O	entsprechend	6,855	Millimolen	H_2O
0,614 g	CS_2	„	8,064	„	CS_2.

Bei der Analyse ausgetrieben sind:

0,2070 g	S	entsprechend	6,455	Millimolen	S
0,0425 g	C	„	3,543	„	C.

Wie diese Zahlen zeigen, stehen offenbar die entstandenen Molmengen H_2S und CO_2 im Verhältnis von 2 : 1, und ist die erstere der Molmenge des ursprünglich vorhandenen Wassers gleich, so daß also das gesamte vorhandene Wasser sich mit CS_2 nach der Reaktion umgesetzt hat: $CS_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2S + CO_2$.

Hiernach sind etwa 3,5 Mole des vorhandenen CS_2 zu dieser Reaktion verbraucht worden, während der Rest von etwa 4,5 Millimolen CS_2 teils unzersetzt fortgegangen ist (hierher der Geruch nach CS_2 während des Versuches), teils sich unter Bildung von Schwefel bei den höchsten Temperaturen des Versuches zerlegte. In welcher Weise diese letztere Reaktion sich abspielte, ist nach diesen Versuchsdaten nicht anzugeben, nur kann offenbar die Bildung von H_2S und CO_2 nicht in größerem Umfange dabei eingetreten sein.

Der zweite Versuch, der mit der Chabasitprobe der Tabelle 23 angestellt wurde, ging in erster Linie darauf aus, den nach den obigen Darlegungen im Zeolith unzersetzt vorhandenen Anteil von CS_2 zu fassen, um sich durch den Augenschein davon zu überzeugen, daß wirklich CS_2 und nicht etwa COS oder eine andere Verbindung aus dem Zeolith auftritt. Es wurde daher unmittelbar hinter den Entwässerungsapparat ein Kondensationsgefäß mit Kühlspirale angeschaltet, das in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether auf einer Temperatur von etwa — 78 ° erhalten wurde. Im übrigen war die Versuchsanordnung ganz wie beim vorhergehenden Versuche, nur daß diesmal zwei Waschflaschen sowohl mit $AgNO_3$ wie $Ba(OH)_2$ eingeschaltet waren. Wie beim ersten Versuche traten auch jetzt die ersten Fällungsspuren in den Waschflaschen bei einer Temperatur von etwa 100 ° auf. Nachdem die Erhitzung bis auf 400 ° gesteigert worden war, ohne daß noch eine Vermehrung der Niederschläge erfolgte, wurde die Kältemischung von dem Kondensationsgefäß entfernt und festgestellt, daß eine erhebliche Menge CS_2 in ihm aufgefangen war, die noch bei einer Temperatur von 20 ° flüssig blieb und auch durch ihr sonstiges Aussehen sich als CS_2 sicher erkennen ließ. Im Einklang mit der Tatsache, daß der CS_2 hier durch Kondensation festgehalten worden war, konnte auch während des ganzen Versuches kein Geruch nach CS_2 im austretenden Stickstoffstrom sicher festgestellt werden. Um die Menge des aufgefangenen CS_2 annähernd quantitativ zu bestimmen, wurden sodann die Wasserflaschen mit $AgNO_3$ und $Ba(OH)_2$ von dem Kondensationsgefäß abgeschaltet und an deren Stelle ein Absorptionsgefäß mit alkoholischer Natronlauge angeschlossen, das in Eis gekühlt war. In diese wurde der Schwefelkohlenstoff durch den vom heißen Ofen herkommenden Stickstoffstrom hineingetrieben und dann durch Oxydation mit H_2O_2 und Fällung als $BaSO_4$ die CS_2-Menge ermittelt.

Nachdem der Entwässerungsapparat auf 115° abgekühlt war, wurde das Gläschen mit dem Chabasit herausgenommen und schnell verschlossen. Auch jetzt wieder war die Farbe des Zeoliths zuerst blau, die dann in den höheren Schichten desselben in ein gelbliches Grün überging, während in den tiefsten ein ganz matter blauer Farbton erhalten blieb.

Ursprünglich waren in dem Zeolith enthalten — vergleiche Tabelle 23 —:

0,1385 g H_2O entsprechend 7,688 Millimolen H_2O
0,3934 g CS_2 „ 5,167 „ CS_2.

Bei der Analyse ausgetrieben sind:

als H_2S 0,1621 g S entsprechend 5,056 Millimolen H_2S
„ CO_2 0,0326 g CO_2 „ 2,719 „ CO_2
„ CS_2 0,1171 g CS_2 „ 1,539 „ CS_2.

Im Zeolithrest fanden sich nach Schluß des Versuches 0,0223 Gramm S, entsprechend 0,695 Millimolen Schwefel.

Zu dieser Analyse ist zu bemerken, daß ihre Ergebnisse nicht von der gleichen Genauigkeit sind wie die der vorhergehenden. Erstlich ist der ursprüngliche Wassergehalt des Zeoliths nicht ganz sicher, da bei den zugehörigen Wägungen eine Unklarheit in den Aufzeichnungen vorliegt. Zweitens ist dadurch, daß das Hauptaugenmerk darauf gerichtet wurde, den unzersetzten CS_2 zu erhalten, die Genauigkeit der Bestimmung des H_2S und der CO_2 stark herabgedrückt worden. Denn es wurde das Austreiben der Fremdstoffe nicht so lange fortgesetzt, wie es eine völlige Erfassung der CO_2 und H_2S erfordert hätte, um nicht Gefahr zu laufen, daß infolge des langen Durchleitens von Stickstoff erhebliche Mengen des kondensierten CS_2 verlorengingen. So wurde, als an Stelle der Waschflaschen mit $AgNO_3$ und $Ba(OH)_2$ die mit alkohol. NaOH angeschaltet wurden, ein starker Geruch nach H_2S beobachtet, so daß erhebliche Mengen von H_2S und wohl auch von CO_2 verlorengegangen sein werden. Wenn man diese Umstände in Betracht zieht, so darf man wohl folgern, daß die Ergebnisse dieses Versuches, dessen wesentliche Bedeutung in der Erfassung des CS_2 beruhte, denen des ersten Versuches nicht widersprechen.

Der dritte Versuch wurde unternommen mit dem Chabasit der Tabelle 24 und in der gleichen Weise wie der vorangehende ausgeführt, nur daß diesmal allein der entweichende H_2S ermittelt und besonderer Wert auf eine genauere Untersuchung des bei hoher Temperatur im Zeolith verbleibenden Rückstandes gelegt wurde. Der Zeolith wurde bis auf 500° erhitzt und dann nach Abkühlung auf 120° aus dem Entwässerungsapparat herausgenommen. Wie bei den vorangegangenen Versuchen war er tiefblau, behielt aber diesmal diese Farbe in dem sofort nach dem Herausnehmen

geschlossenen Gläschen. Um den diese blaue Färbung verursachenden Stoff näher festzustellen, wurde am nächsten Tage die noch immer blaue Probe in ein Platinschiffchen überführt. Sobald hierbei die Probe in Berührung mit der freien Luft kam, ging die Farbe des Zeoliths in Grünlich und dann in Weiß über. Das Platinschiffchen wurde in ein Quarzglasrohr eingeführt und unter Durchleiten reinen Sauerstoffs bis auf 1200° erhitzt. Das aus dem Verbrennungsrohr austretende Gas durchlief eine Waschflasche mit HNO_3 (1 : 1), die mit Brom versetzt war, und eine Waschflasche mit $Ba(OH)_2$-Lösung. Durch diese Erhitzung blähte sich das körnige Zeolithpulver zu einer zusammenhängenden schaumigen schneeweißen Masse auf, die den ganzen Querschnitt des Verbrennungsrohres ausfüllte.

Ursprünglich waren in dem Zeolith enthalten: 0,584 g H_2O entsprechend 3,25 Millimolen H_2O. Bei der Analyse sind als H_2S ausgetrieben 3,50 Millimole, so daß auch hier der ganze vorhandene Wassergehalt zur Bildung von H_2S verbraucht worden ist.

Daß die gefundene Molmenge H_2S etwas höher als die des Wassers ist, rührt wohl daher, daß der sehr hoch entwässerte Zeolith bei der Einbringung in den Entwässerungsapparat etwas H_2O aufnahm, da die Schnelligkeit einer solchen Wasseraufnahme bei sehr stark entwässertem Chabasit eine außerordentlich große ist.

Die Untersuchung des im Zeolith bei 500° verbliebenen Rückstandes ergab:

0,00085 g	Kohlenstoff	entsprechend	0,07 Millimolen
0,0109 g	Schwefel	„	0,34 „

Nimmt man zu diesem Befund die Tatsache hinzu, daß aus dem mit CS_2 erfüllten Chabasit bei hoher Temperatur Schwefel heraussublimiert, so ist wohl als erwiesen zu betrachten, daß die Blaufärbung durch Schwefel bedingt ist.

Um diese Schlußfolgerung auf ihre Richtigkeit noch weiter zu prüfen, wurde versucht, den Chabasit durch Schwefel blau zu färben und die so erhaltene Blaufärbung hinsichtlich ihres Verhaltens mit der bei den Schwefelkohlenstoff-Versuchen auftretenden zu vergleichen. Zu diesem Zwecke wurde von dem gelb gefärbten Chabasit der Tabelle 21 eine Probe in ein Reagenzrohr aus schwer schmelzbarem Glas gebracht, das von einem Strome reinen, trockenen Stickstoffs durchströmt und durch einen Bunsenbrenner erhitzt wurde. Durch ein Thermoelement konnte die ungefähre Temperatur der Probe gemessen werden. Durch Erhitzen auf 250 bis 300° wurde der Chabasit völlig weiß, wobei sehr starker Geruch nach H_2S auftrat und im oberen Teile des Rohres sich ein leichter Anflug von Schwefel bildete. Bei etwas stärkerer Erhitzung beginnen einzelne Körner eine bläuliche Färbung anzunehmen, die mit steigender Temperatur immer tiefer wird und immer gleich-

mäßiger das ganze Präparat bedeckt. Wurde nicht zu hoch und zu lange erhitzt, so ging bei Abkühlung die Färbung so gut wie ganz zurück oder wurde doch zum mindesten sehr matt. Hatte dagegen während einiger Zeit Erhitzung bis auf 440 ° stattgefunden, so blieb die dunkle Blaufärbung beim Abkühlen erhalten. Wird das blau gefärbte Präparat längere Zeit auf einer Temperatur von 440 bis 500 ° im N_2-Strom erhalten, so wird die Farbe allmählich immer blasser, um schließlich völlig zu verschwinden. Zugleich bildet sich ein kräftigeres Sublimat von Schwefel in den kälteren Rohrteilen. Schichtet man auf ein so durch hohes Erhitzen völlig farblos gemachtes Chabasitpräparat eine frische gelbe Probe des mit CS_2 gesättigten Zeoliths auf und erwärmt nun auf etwa 150 °, so wird der frische Chabasit wie vorher farblos, die darunter liegende Probe aber an den Stellen, wo sie die frische berührt, blau, und diese Blaufärbung des alten Chabasits bleibt auch beim Abkühlen erhalten. Während dieser ganzen Untersuchung war in dem austretenden Stickstoff nur H_2S am Geruch nachzuweisen, dagegen nie CS_2. Da das verwendete Präparat auf ein Mol CS_2 3,05 Mole Wasser enthielt, so konnte der gesamte CS_2 durch Reaktion mit diesem zersetzt werden. Und so werden alle Chabasite, die bei der Aufnahme des Schwefelkohlenstoffs noch eine dreimal so große Molmenge Wasser enthalten, als die daneben aufnehmbare Molmenge des Schwefelkohlenstoffs beträgt, beim Wiederaustreiben des Fremdstoffes keinen Schwefelkohlenstoff, sondern nur Kohlensäure und Schwefelwasserstoff abgeben. Nach den hier vorliegenden experimentellen Ergebnissen muß die Entwässerung des Zeoliths so weit getrieben sein, daß weniger als 1.7 Mole Wasser in einem Mol wasserfreien Chabasits (M. G. 369) vorhanden sind, damit unzersetzter Schwefelkohlenstoff im Chabasit vorhanden sein und beim Wiederaustreiben als solcher auftreten kann.

Um nun die nach den obigen Beobachtungen sehr wahrscheinliche Annahme, daß die Blaufärbung durch freien Schwefel bedingt sei, noch weiter zu stützen, wurde zu dem durch hohes Erhitzen farblos gemachten Chabasit im N_2-Strom etwas Schwefel zugefügt, und dann das Präparat wie vorher auf etwa 300 ° erwärmt. Es trat sofort die gleiche Blaufärbung auf, die beim Abkühlen bestehen blieb. Sie konnte ganz analog wie bei den CS_2-Präparaten durch Erhitzen auf höhere Temperaturen oder auch durch Einblasen von etwas feuchter Luft in das Versuchsgefäß zum Verschwinden gebracht werden. Bei der letzteren Operation trat ein schwacher Geruch nach H_2S auf. Hiermit kann als bewiesen angesehen werden, daß die Blaufärbung der CS_2-Präparate bei Erhitzen auf höhere Temperaturen durch freien Schwefel bedingt ist. Wie diese relativ geringe Menge freien Schwefels entsteht, ist nach den bisherigen Untersuchungen nicht sicher zu sagen. Man könnte annehmen, daß sie durch Zerfall von COS bei höherer Temperatur

sich bildet, das bei nur noch geringem Wassergehalt aus CS_2 und H_2O nach der Gleichung entstehen kann $CS_2 + H_2O \rightarrow COS + H_2S$. Der so gebildete Schwefel ist, wie die Versuche lehren, sehr reaktionsfähig und bei Gegenwart von Wasser nicht beständig.

Es ist anzunehmen, daß dieser blaue Schwefel ein Molekül geringerer Atomzahl besitzt als der bei gewöhnlicher Temperatur stabile S_∞, er wird vermutlich der Formel S_2 entsprechen, wie man ja auch sonst schon die blauen und grünen Schwefelfärbungen auf Schwefelmoleküle niedrigeren Molekulargewichtes zurückgeführt hat. Und Paterno und Mazzuchelli (6) geben an, daß der Schwefeldampf bei 1400°, wo er wesentlich aus Molekülen S_2 besteht, blaue Farbe besitze.

Und noch eine zweite Ueberlegung dürfte dafür sprechen, daß wir in dieser blauen Form des Schwefels ein sonst unter den Bedingungen unserer Versuche instabiles Molekül von wenigen Atomen vor uns haben. Es ist nämlich der Fassungsraum des zu den Versuchen benutzten Chabasits, wie ein besonderer Versuch lehrte, gleich 5,477 Molen H_2O pro Mol des wasserfreien Chabasits vom Molekulargewicht 369. Nimmt man den b-Wert des Wassers (van der Waals) mit 0,00137 an, so wäre also der für Fremdstoffaufnahme verfügbare Gittermaschenraum in einem Mol des wasserfreien Zeoliths $750 \cdot 10^{-5}$. Da der entsprechende b-Wert für S 0,00125 ist, so würde ein Molekül S_8 keinen Platz in einem ganzen Molekül des Silikates finden und nur Schwefelmoleküle bis hinauf zur Formel S_6 untergebracht werden können. Sehr wahrscheinlich können aber nicht einmal Moleküle solcher Größe in den Chabasit eintreten; vielmehr scheint ein b-Wert höher als ca. $400 \cdot 10^{-5}$ die Möglichkeit des Eintritts auszuschließen (siehe Lit. 3). Und diese niedrige Grenze ist ja durchaus verständlich, weil der Eintritt der Moleküle nur durch besondere Gittermaschen möglich sein wird, deren Weite dann bestimmend dafür ist, wie große Moleküle eintreten können. Nimmt man diesen Grenzwert mit $400 \cdot 10^{-5}$ an, so ergibt sich, daß höhere Atomkomplexe des Schwefels als S_3 nicht in den Chabasit eintreten könnten. Nach H. Biltz (7) beginnen vom Siedepunkte an sich die S_∞-Moleküle des Schwefeldampfes in S_2-Moleküle zu spalten, eine Zerlegung, die bei 900° vollständig sein soll. Nach ihm treten keine S_6- oder S_8-Moleküle auf. Preuner und Schupp (8) dagegen stellten fest, daß im gasförmigen Schwefel bei Temperaturen bis 800° und Drucken über 30 mm S_8-, S_6- und S_2-Moleküle enthalten sind. Nach diesen Untersuchungen und der vorangehenden Ueberlegung kämen also nur S_2-Moleküle des Schwefels für den Eintritt in den Zeolith in Frage. Der Zeolith fängt also die kleinen Atomkomplexe bei ihrer Entstehung ein und stabilisiert sie durch die Anlagerungsreaktion an das Silikatgitter. Es vollzieht sich hier ein Vorgang, der ganz analog denen ist, die W. Biltz unlängst in seiner Ab-

handlung „Ueber die Stabilisierung chemischer Verbindungen durch energieliefernde Zusatzreaktionen“ (9) so anschaulich unter einem zusammenfassenden Gesichtspunkte dargelegt hat.

Schwieriger als die Frage nach der Ursache der Blaufärbung ist die nach der Ursache der Gelbfärbung zu entscheiden. Zu ihrer Klärung ist zunächst in Betracht zu ziehen, daß aus der Tabelle 25 hervorging, daß Chabasite, in denen Wasser und CS_2 in einem Molverhältnis von 3 : 1 oder höher enthalten sind, weiß aussehen, während bei niedrigeren Werten dieses Verhältnisses gelbe Farbe auftritt. Da die analytischen Untersuchungen an den CS_2-Chabasiten gelehrt hatten, daß Wasser und CS_2 im Zeolith sich weitgehend miteinander reagierend umsetzen, so liegt der Gedanke nahe, daß die Gelbfärbung an das Vorhandensein von unzersetztem CS_2 gebunden ist, der eben nicht existenzfähig ist, sobald eine zu seiner Zerstörung ausreichende Menge Wasser im Chabasit anwesend ist. Nun hatten aber diese analytischen Prüfungen ergeben, daß offenbar diese chemische Reaktion im wesentlichen nach dem Schema verläuft: $CS_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2S + CO_2$. Hiernach sollten aber alle Chabasite farblos sein, deren Molverhältnis H_2O zu CS_2 den Wert von 2 übersteigt, während wir diesen Farbenumschlag erst bei einem Werte 3 dieses Verhältnisses antreffen. Diese Schwierigkeit läßt sich dadurch beheben, daß man annimmt, die Reaktion im Zeolith verlaufe nach der Gleichung: $CS_2 + 3\ H_2O \rightarrow H_2CO_3 + 2\ H_2S$. Es würde hiernach also nicht das Kohlensäureanhydrid, sondern Kohlensäure vom Zeolith aufgenommen, was insofern eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich hat, als die Aufnahme von Fremdsubstanzen durch den Zeolith zweifellos mit der Fähigkeit der Fremdsubstanz, dielektrisch polarisierbar zu sein oder sich in Ionen zu spalten, zusammenhängt. Am Schlusse der Abhandlung wird dieser Punkt noch weiter erörtert werden. Daß das Ergebnis der analytischen Untersuchung darauf hinauslief, daß zwei Mole Wasser ein Mol CS_2 umsetzen, beruht dann darauf, daß beim Erhitzen des Zeoliths, wenn die Fremdstoffe entweichen, die H_2CO_3 sich in CO_2 und H_2O spaltet, von denen das Wasser mit noch vorhandenem unzersetzten CS_2 reagiert, während CO_2 entweicht. So läuft der ganze Vorgang im Endeffekt doch darauf hinaus, daß zwei Mole Wasser ein Mol CS_2 in H_2S und CO_2 zerlegen, daß aber unzersetzter CS_2 erst auftreten kann, wenn das Molverhältnis Wasser : Schwefelkohlenstoff den Wert 3 : 1 unterschreitet.

Wenn man die hier angegebene Erklärung als richtig annimmt, so würde der an und für sich farblose CS_2 im Zeolith gelbe Farbe hervorrufen. Ein solches Verhalten erscheint keineswegs unmöglich, wenn man bedenkt, daß der CS_2 im Zeolith sich in einem Kraftfelde befindet, das Veränderungen im Molekül hervorrufen

wird, indem vermutlich eines der beiden S-Atome von dem C-Atom weiter fortgezogen wird, und so eine Polarisation erfolgt. Daß mit den hierbei auftretenden Deformationen der Elektronenhüllen Farbenänderungen verknüpft sein können, ist in letzter Zeit ja bereits von mehreren Forschern — es sei hier nur an die Darlegungen von W. Biltz (10) und K. Fajans (11) erinnert — hervorgehoben worden und steht in vollem Einklange mit unseren allgemeinen atomistischen Vorstellungen von der Ursache der Färbung.

Zum Schlusse seien noch einige qualitative Versuche mitgeteilt, die mit gelbem CS_2-Chabasit angestellt wurden. Eine Probe wurde zehn Tage unter trockenem CS_2 aufbewahrt, während eine zweite die gleiche Zeit unter Wasser lag. Die erste Probe behielt ihre gelbe Farbe unverändert, die zweite wurde völlig entfärbt.

Es wurde versucht, den Nachweis zu erbringen, daß mit CS_2 behandelter Chabasit Schwefelwasserstoff enthält, ohne dazu die in den oben berichteten Versuchen angewandte Methode des Austreibens der Fremdstoffe durch Erhitzen anzuwenden, da vielleicht die Temperaturerhöhung Veranlassung zu Reaktionen im Zeolith geben könnte. Hierzu wurde der Chabasit der Tabelle 16 bei Zimmertemperatur in eine $^1/_{10}$ normale $AgNO_3$-Lösung geworfen, die mit HNO_3 angesäuert war. Es entstand ein geringer schwarzer Niederschlag, dessen Gewicht aber nur 0,36 mg H_2S entsprach. Dieses Ergebnis erklärt sich wohl so, daß die Reaktion des Ag-Ions mit dem H_2S des Chabasits sich auf die Oberflächenschicht der Körner desselben beschränkt; das dabei ausgeschiedene Ag_2S wird die Eintrittsöffnungen des Zeoliths verstopfen und einen weitergehenden Umsatz des H_2S verhindern.

Zusammenfassend ergibt sich also folgendes Bild, wie sich aller Wahrscheinlichkeit nach die Vorgänge im CS_2-Chabasit vollziehen: Beim Eintritt des CS_2 in den entwässerten Zeolith setzt sich dieser mit dem vorhandenen Wasserrest vollständig um nach der Formel: $CS_2 + 3\ H_2O \rightarrow 2\ H_2S + H_2CO_3$. Reicht die vorhandene Wassermenge nicht aus, den eingetretenen CS_2 vollständig umzusetzen, so bleibt der restliche CS_2 unzersetzt im Chabasit, in welchem Falle derselbe gelbe Farbe annimmt, während er sonst weiße Farbe hat. Wird CS_2haltiger Chabasit in sauerstofffreier Atmosphäre erhitzt, so entweichen die nach obiger Formel entstehenden Zersetzungsprodukte. Hierbei spaltet sich das H_2CO_3 in $H_2O + CO_2$, und dieses H_2O zersetzt weitere Mengen CS_2, so daß als Endergebnis ein Mol CS_2 von zwei Molen H_2O zerlegt wird. Geht die Erhitzung zu hohen Temperaturen hinauf, so tritt eine neue Zersetzungsreaktion auf, bei der freier Schwefel entsteht, der im Zeolith festgehalten wird und ihm blaue Farbe erteilt. Ob dieser Schwefel sich durch Zerlegung von COS bildet, das bei nur noch geringem Wassergehalt gemäß der Reaktion:

$CS_2 + H_2O \rightarrow COS + H_2S$ entstehen kann, oder vielleicht durch Dissoziation von CS_2 in $CS + S$, ist nicht festzustellen gewesen. Jedenfalls aber wird dieser Schwefel, der äußerst reaktionsfähig ist und durch Spuren von Wasser schon zersetzt wird, ein nur kleines Molekulargewicht haben und wird nur durch die Anlagerungsreaktion an den Zeolith stabilisiert. Wird die Erhitzung des Zeoliths sehr hoch getrieben, bis zu deutlicher Rotglut, so können ebenfalls blaue Farben auftreten, die sich aber durch helleren Ton von den ersteren unterscheiden und auch dadurch, daß diese Farbe widerstandsfähig gegen die Einwirkungen feuchter Luft ist. Es entstehen dann Ultramarine, bei denen chemische, den Zeolithaufbau zerstörende Umsetzungen eine Rolle zu spielen scheinen. Auch die Farbe des natürlichen und künstlichen Ultramarins ist auf das Vorhandensein freien Schwefels zurückgeführt worden, der in der Form eines festen Schwefelsols (12) oder sogar als elementarer Schwefel in molekularer Durchdringung der farblosen Grundsubstanz (13) vorliegen soll. Auch als Adsorptionsverbindungen von kolloid veranlagten Silikaten mit Schwefel oder Schwefelverbindungen (14) sind die Ultramarine aufgefaßt worden oder auch als Kolloide bestimmter chemischer Zusammensetzung, in denen Schwefel oder Schwefelverbindungen als Ersatz des Konstitutionswassers chemisch gebunden sein sollen, wobei wasserhaltige Zeolithe leichter reagieren als wasserfreie (15).

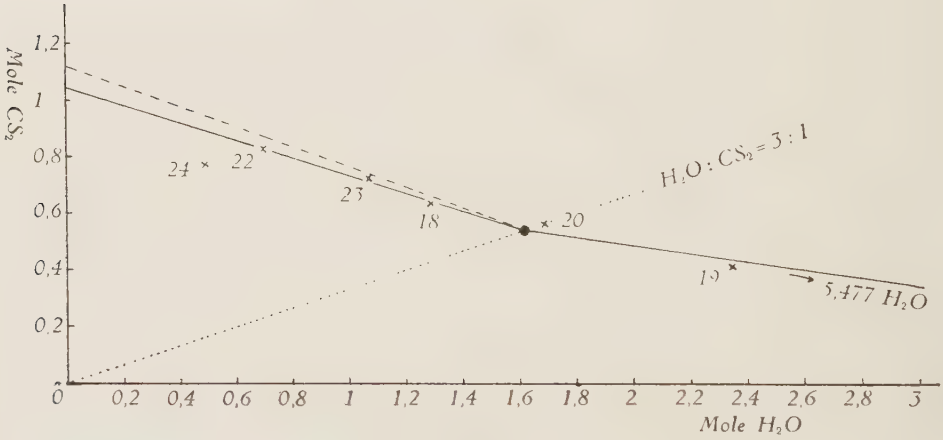


Abb. 9

Nachdem wir so zu bestimmten Vorstellungen gelangt sind, wie sich die Aufnahme des Schwefelkohlenstoffes im Chabasit vollzieht, ist es von Interesse, die experimentellen Ergebnisse der Aufnahmeversuche, soweit sie unter vergleichbaren Bedingungen ausgeführt wurden, zu vergleichen. Es sollen hierzu wieder nur

die Versuche der Tabellen 18, 19, 20, 22 und 23 — während 24 wegen der oben bereits dargelegten besonderen Umstände nicht berücksichtigt wird — herangezogen werden, die mit derselben, zuverlässigsten Apparatur D bei der gleichen Temperatur von 100 ° ausgeführt wurden. In Abb. 9 sind die Endwerte der betreffenden Tabellen zusammengestellt, indem als Ordinaten die Molwerte Schwefelkohlenstoff, als Abszissen die Molwerte Wasser aufgetragen sind, die im Endgleichgewicht in einem Mol des wasserfreien Chabasits enthalten waren. Nach den vorangehenden Darlegungen ist anzunehmen, daß, solange der Chabasit noch mehr Wasser enthält als der dreifachen Molmenge des aufgenommenen Schwefelkohlenstoffs entspricht, der Schwefelkohlenstoff völlig in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zerlegt ist, so daß es sich in diesem Bereiche der Entwässerung tatsächlich um den Ersatz des ausgetriebenen Wassers durch diese Gase handelt. Entsprechend dem hohen Dampfdruck dieser aufgenommenen Fremdstoffe wird von ihnen durch den Chabasit nur eine verhältnismäßig kleine Molmenge an Stelle des ausgetriebenen Wassers aufgenommen, weit weniger als sich zur Ausfüllung des durch die Entwässerung geschaffenen freien Raumes im Zeolith auf Grund der Annahme dichtester Packung der H_2S- und CO_2-Moleküle aus deren b-Werten (van der Waals) berechnen würde. In der früher von O. Weigel (16) abgeleiteten Formel:

$$n = \frac{v}{b} - \frac{R(T-Ts)\cdot v^2}{\sqrt{a}\cdot\sqrt{a'}\cdot b},$$

welche die Dampfdruckverhältnisse und auch die Fremdstoffaufnahme der Zeolithe qualitativ sehr gut und in vielen Fällen auch annähernd quantitativ wiederzugeben vermochte, trägt das rechte Glied der Differenz auf der rechten Seite der Gleichung dem Faktor des Dampfdruckes des im Zeolith vorhandenen flüchtigen Stoffes Rechnung. Für Stoffe wie Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure, deren Verflüssigungstemperaturen weit unter der Versuchstemperatur liegen, nimmt dieses hohe Werte an, so daß in solchen Fällen der im Zeolith zur Verfügung stehende freie Maschenraum keineswegs in dichtester, dem Flüssigkeitszustande entsprechender Packung von den Molekülen erfüllt wird.

In der Abb. 9 liegt der Punkt — dicker schwarzer Punkt —, welcher einem Molverhältnis Wasser : Schwefelkohlenstoff von 3 : 1 entspricht, dicht bei dem Versuchspunkt 20. Von ihm aus ist nach rechts eine voll ausgezogene Linie zu dem Punkte der Abszisse gezogen, welcher der Aufnahmefähigkeit des Chabasits für Wasser bei 100 ° und 760 mm Dampfdruck — 5,477 Mole Wasser in einem Mol wasserfreien Chabasit — entspricht. Diese Linie würde also zusammengehörige Molwerte von Wasser und Schwefelkohlenstoff darstellen, solange der gesamte aufgenommene

Schwefelkohlenstoff restlos zu Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Diese Gerade steigt daher nur schwach an; es errechnet sich aus ihrer Neigung, daß für ein Mol ausgetriebenes Wasser nur 0,14 Mole Schwefelkohlenstoff — d. h. in zerlegtem Zustande in H_2S und H_2CO_3 steckend — aufgenommen werden. Aus der oben wiedergegebenen Formel berechnet sich durch eine ungefähre Ueberschlagsrechnung ein nahezu gleicher Wert.

Die Versuchspunkte 18, 23, 22 ordnen sich in der Figur auf einer geraden Linie, die, von dem kräftigen schwarzen Punkt ausgehend, nach links weit schneller ansteigt als die von jenem Punkt nach rechts sich absenkende Gerade. Dies steht in vollem Einklang mit der oben gezogenen Folgerung, daß der Chabasit, wenn er weitergehend entwässert wird, als dem Molverhältnis Wasser zu Schwefelkohlenstoff wie 3 : 1 entspricht, dann für weitere entzogene Wassermengen Schwefelkohlenstoff in den Zeolith eintritt, der unzersetzt bleibt. Es müßte also die Neigung dieser Geraden nach den von O. Weigel (16) entwickelten Anschauungen nahezu dem Verhältnis der b-Volumina für Wasser und Schwefelkohlenstoff — 137 : 350 — (b_k-Werte nach van Laar [17]) entsprechen. Trägt man dem niedrigen Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffes durch Erhöhung des b_k-Wertes Rechnung, so ist mit einem Verhältnis von etwa 137 : 385 zu rechnen, so daß für ein Mol eingetretenen Wassers etwa 0,36 Mole Schwefelkohlenstoff aufgenommen werden müßten. Die einem solchen Verhältnis entsprechende Gerade ist in der Figur gestrichelt gezogen. Die durch die Versuchspunkte 18, 23, 22 der Figur gelegte Gerade würde dagegen für ein Mol ausgetriebenes Wasser nur 0,31 Mole aufgenommenen Schwefelkohlenstoff liefern. Die Abweichung der ausgezogenen Geraden von der theoretischen gestrichelten ist nicht erheblich und beruht vielleicht auf derselben Ursache, die wir für das Herausfallen des Versuchspunktes 24 oben annahmen, nämlich einer um so stärkeren irreversiblen Veränderung des Zeolithgitters, je länger und bei um so höherer Temperatur die Entwässerung des Zeoliths vorgenommen wurde. Jedenfalls ist aus der hier gegebenen Betrachtung der Versuchsergebnisse zu schließen, daß sie in guter Uebereinstimmung stehen sowohl mit den von O. Weigel (16) entwickelten Anschauungen von der Fremdstoffaufnahme der Zeolithe als auch den Vorstellungen, die in dieser Abhandlung über den Vorgang der Schwefelkohlenstoffaufnahme durch Chabasit gewonnen wurden.

B. Röntgenographische Untersuchung der Versuchspräparate.[1])

Schon die optischen Eigenschaften der mit Fremdstoff erfüllten Zeolithe, insbesondere der bei farbigen Fremdstoffen auftretende Pleochroismus, weisen darauf hin, daß eine regelmäßige Einordnung des Fremdstoffes in die Gittermaschen des Zeoliths stattfindet. Es erschien aber doch wünschenswert, diese Folgerung durch röntgenographische Untersuchung einiger mit Fremdstoff erfüllter Zeolithe zu prüfen, da ja hierbei die Regelmäßigkeit der Einlagerung sich in einer Veränderung des Beugungsbildes, wie es der ursprünglich reine Zeolith bietet, durch Auftreten neuer Interferenzflecke und Intensitätsänderungen vorhandener kundtun muß. Eine solche Untersuchung mußte besonders aussichtsreich erscheinen an Zeolithen, die mit Fremdstoffen von hohem Atomgewicht erfüllt sind, wie den bei der vorliegenden Untersuchung erhaltenen Chabasiten mit Quecksilberverbindungen. Diese wurden daher zunächst einer Prüfung unterworfen.

1. Untersuchung quecksilberoxydhaltigen Chabasits nach der Laue-Methode.

Die erforderlichen Präparate wurden aus Chabasit von Rübendörfel hergestellt, indem aus wohlausgebildeten Kristallen 1 bis 3 mm dicke Platten parallel (1011) geschliffen wurden, deren eine Begrenzungsfläche eine natürliche Rhomboederfläche bildete, mit der das Präparat auf die Blende der Röntgenapparatur aufgelegt wurde. Zur Austreibung des Wassers und Einführung des Fremdstoffes wurden die Präparate 2—$2^1/_2$ Stunden in einem weiten Reagenzrohre auf ständig siedendem Quecksilber erhitzt, wobei ein langsamer Strom trockener Luft über die Präparate auf der Quecksilberoberfläche geleitet wurde. Die Kristalle zeigten nach dem Herausnehmen eine homogene braungelbe Färbung und wurden so schnell als irgend möglich in die Röntgenkamera eingeführt, die durch Phosphorpentoxyd getrocknet war. Die Röntgenapparatur bestand aus einem Diax-Apparat der Firma Koch & Sterzel, einer wassergekühlten Mediaröhre der Firma C. H. F. Müller mit Wolframanode, die mit 14 M. A. bei ca. 55 K. V. eff. betrieben wurde, und einer Kamera nach W. M. Lehmann. Der Abstand der Präparatblende bis zur photographischen Platte betrug bei diesen wie bei allen weiter unten beschriebenen Versuchen 3,846 cm, der Durchmesser der Eintrittsblende der Kamera 1,3 mm.

---

[1]) Für weitreichende Unterstützung bei der Ausführung dieser Untersuchungen sind wir dem Assistenten des Mineralogischen Institutes, Herrn Dr. E. Kolbe, zu großem Danke verpflichtet.

Zum Vergleich mit den Aufnahmen der HgOhaltigen Chabasite wurden solche frischer und durch 2—2½stündiges Erhitzen in trockenem Luftstrom auf die Siedetemperatur des Quecksilbers entwässerter und durch Liegen an der Luft wiedergewässerter Chabasite ausgeführt, wobei mit Hilfe der Lehmannschen Schwenkblende diese Präparate so justiert wurden, daß ihre Stellung möglichst genau der der vorher untersuchten Präparate mit Fremdstoff entsprach. Die Untersuchung ergab, daß der Chabasit selbst nach weitgehender und wiederholter Entwässerung und darauf folgender teilweiser oder vollständiger Wiederwässerung ein Lauebild lieferte, das sich in nichts von dem des frischen Chabasits unterscheiden ließ. Die Präparate mit HgO dagegen zeigten erstlich eine außerordentlich starke Absorption der Röntgenstrahlen, sodann aber ein Lauebild, in dem charakteristische Unterschiede gegenüber dem des frischen Chabasits deutlich hervortreten, obwohl nur wenige Interferenzpunkte auf der Platte erhalten wurden. Abb. 1 und 2 der Tafel I geben die Aufnahme eines 1,003 mm dicken Präparates in frischem Zustande und nach 2½stündiger HgO-Aufnahme wieder, Abb. 3 die eines anderen Präparates, dem einmal durch Erhitzen etwa die Hälfte, dann durch nochmaliges Erhitzen vier Fünftel seines Wassergehaltes entzogen worden waren. Bei allen diesen Aufnahmen betrug der Durchmesser der Blende 1,3 mm.

2. Untersuchung $HgCl_2$-haltigen Chabasits nach der Laue- und der Debye-Scherrer-Methode.

Die zu den Laue-Aufnahmen verwandten Präparate wurden in der gleichen Weise hergestellt wie bei den vorstehend beschriebenen Versuchen. Zur Aufnahme von $HgCl_2$ wurden sie in einem kleinen einseitig offenen Glasrohr in ein Kölbchen von 7 cm Durchmesser mit 28 cm langem Hals gebracht, in welchem sich siedendes $HgCl_2$ befand, so daß die Präparate sich in gesättigtem $HgCl_2$-Dampf befanden, ohne mit der Schmelze in Berührung zu kommen. Die Erhitzung wurde so lange fortgesetzt, bis alles $HgCl_2$ eben verdampft war und die Wandungen des kleinen Präparatglases völlig blank geworden waren, damit die Präparate frei von anhaftendem $HgCl_2$ herausgenommen werden konnten. Der Zeolith war nach dieser etwa zwei Stunden dauernden Behandlung porzellanartig weiß geworden und sehr brüchig, so daß es nur bei vorsichtigster Behandlung gelang, für die Laue-Aufnahme ausreichend große Teile der Präparate in die Laue-Kamera zu überführen. Die Abb. 4 und 5 der Tafel I geben die Aufnahmen eines 1,032 mm dicken Präparates in frischem und mit $HgCl_2$ erfülltem Zustande. Der Vergleich beider lehrt, daß hierbei weit deutlichere Unterschiede auftreten als bei dem Ver-

suche mit HgO. Nicht nur zeigt der ausgeprägte Zonenbogen oberhalb des Zentrums Veränderungen der Intensitäten, sondern es treten bei der Aufnahme des $HgCl_2$-Chabasits unterhalb des Zentrums drei kräftige Interferenzflecke auf, die in der Aufnahme des frischen Zeoliths fehlen oder jedenfalls sehr schwach sind. Zugleich zeigen sich bei diesen Aufnahmen recht ausgeprägt Erscheinungen von Röntgenasterismus, die auf gesetzmäßige Deformation des Kristalls bei der Fremdstoffaufnahme zurückzuführen sind, die im wesentlichen in Translationen parallel (1011) bestehen werden. Analoge Erscheinungen sind bei chemischem Abbau von Kristallen ja bereits vielfach beobachtet, so z. B. von F. Rinne am Metaskolezit (18), von G. Aminoff am Pyrochroit und Brucit (19 und 20) und am Parisit (21), von V. M. Goldschmidt am Bröggerit (22), und zeigen sich wohl allgemein beim chemischen Abbau von Kristallen, wenn nicht der entzogene Stoff wieder in das Gitter eingeführt wird, wie dies bei der Wiederwässerung der oben erwähnten entwässerten Chabasitpräparate geschehen ist.

An den mit $HgCl_2$ erfüllten Chabasiten wurden auch röntgenographische Untersuchungen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren ausgeführt. Und zwar wurden sowohl frischer als auch entwässerter, mit $HgCl_2$ erfüllter Chabasit und $HgCl_2$ allein untersucht. Benutzt wurde hierbei eine Kamera nach W. M. Lehmann mit einem Durchmesser des Filmträgers von 114,4 mm und eine Müller-Mediaröhre mit Kupferanode und Wasserkühlung, die mit 12 M. A. bei 39—43 K. V. eff. Spannung betrieben wurde. Die Präparate befanden sich in dünnen Papierhülsen von 0,8 mm Durchmesser, die während der stets zwei Stunden dauernden Aufnahme gedreht wurden. Der Kameraraum war durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Ergebnisse zweier unabhängiger Versuche stimmten im wesentlichen völlig überein, so daß hier nur die des einen mitgeteilt werden. Die Abb. 1, 2, 3, 4 der Tafel II geben Reproduktionen der erhaltenen Filme bei Verwendung frischen, entwässerten, mit $HgCl_2$ erfüllten Chabasits und von reinem $HgCl_2$. Da die Reproduktion der Filme diese nur recht unvollkommen wiederzugeben vermag, ist in Tabelle 26 das Ergebnis der Filmausmessungen zusammengestellt und durch die schematischen Diagramme der Textabbildung 10 veranschaulicht. Die Intensitäten der Interferenzlinien wurden, um die vier verschiedenen Filme zu vergleichen, so geschätzt, daß für jeden Film die Intensität der kräftigsten Linie gleich sieben gesetzt, und an diesem Maße die Intensität der schwächeren Linien abgeschätzt wurde, deren Werte in Tabelle 26 unter J angegeben sind. Da die zu vergleichenden Filme nicht alle gleich kräftig ausgefallen waren,

Chabasit frisch
Chabasit entwässert
Chabasit mit Sublimat
Sublimat
Primärfleck
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Abstand der Linien vom Primärfleck – Zentrum (d) in cm
1 3 5 7
1 3 5 7
1 3 5 7
1 3 5 7
Relative Intensitäten der Linien

Abb. 10

Tabelle 26

Chabasit frisch		Chabasit entwässert		Chabasit mit Sublimat		Sublimat	
2 d	J	2 d	J	2 d	J	2 d	J
3,67	2	3,66	2				
3,96	2						
4,24	5	4,24	5	4,28	3	4,22	4
						4,47	1
4,73	4	4,73	4			4,75	3
				4,83	5		
5,09	3	5,10	3				
				5,33	3—2		
		5,42	2			5,42	3
				5,48	1		
5,62	3	5,64	3				
5,74	2	5,74	1			5,77	2—1
				5,92	1		
6,02	6	6,04	6			6,04	7
				6,10	7	6,13	2—1
6,23	7	6,26	7	6,27	2		
6,57	1	6,60	1	6,55	2		
6,79	1	6,82	1			6,78	3
7,03	3	7,03	3			7,05	1
				7,10	4		
7,32	5—4	7,36	4			7,34	2
				7,45	2		
						7,59	2—3
				7,68	1		
8,04	2	8,10	2			8,03	3
				8,13	1		
						8,42	1
						8,63	2
8,79	5	8,81	5			8,80	1—2
				8,91	5	8,94	2
		9,17	1			9,20	2
		9,35	1—2			9,34	1
				9,42	2—3		
						9,55	1—2
9,65	3	9,67	3			9,68	2
				9,74	3		
9,87	4	9,87	4			9,86	3
				9,98	4		
10,24	5	10,27	5				
						10,35	2
		10,50	1	10,49	3		
10,75	4	10,77	4	10,76	2	10,74	1
10,94	1	10,97	1				
11,11	1			11,17	1—2	11,21	1
11,29	2	11,34	2				
11,63	1	11,68	1			11,69	1
				11,75	3		
11,99	3	12,02	3				
				12,14	1—2	12,23	1
12,33	2	12,36	2	12,44	2		
12,65	1	12,65	1			12,78	1

Chabasit frisch		Chabasit entwässert		Chabasit mit Sublimat		Sublimat	
2 d	J	2 d	J	2 d	J	2 d	J
		13,15	1			13,06	1
				13,18	2	13,24	1
13,28	1—2	13,29	2				
13,41	2	13,43	2	13,45	1	13,47	2—3
13,89	1	13,97	1	13,92	1—2		
14,17	2	14,18	2			14,20	1
14,34	2	14,36	2	14,34	2		
14,53	1	14,60	1—2				
				14,72	1		
14,91	1—2	14,92	1—2				
15,15	1—2	15,18	1				
15,40	1						
15,72	1						
16,10	2	16,14	1—2				
16,33	1	16,36	1				
16,60	1	16,65	1	16,64	1		
16,87	2	16,92	2	17,07	1		
						19,15	1—2
				19,26	2—3		
						19,40	1
				19,58	1		

d. h. die Einheit der Intensität auf ihnen nicht die gleiche ist, so ist die Grenze der Wahrnehmbarkeit von Linien auf den vier Filmen nicht die gleiche, woraus sich erklären kann, daß einige schwache Linien auf einem Filme fehlen, die bei einem anderen vorhanden sind.

Zunächst lehrt eine Betrachtung der Textabbildung, daß das Diagramm des mit $HgCl_2$ erfüllten Chabasits nicht durch Ueberlagerung der Diagramme des frischen oder des entwässerten Chabasits und des reinen Sublimats entstanden sein kann, daß vielmehr in ihm ein neues, sowohl von dem der fremdstofffreien Chabasite wie dem des Sublimats abweichendes Diagramm vorliegt. Vergleicht man die beiden Diagramme des frischen und des entwässerten Chabasits, so ist, wenn man die Schwierigkeit der Ausmessung und die Größe der möglichen Fehler berücksichtigt, zu folgern, daß beide sehr nahe übereinstimmen. Es sei aber doch auf einen geringfügigen Unterschied beider hingewiesen, der — besonders da er bei beiden Versuchen in gleicher Weise beobachtet wurde — wahrscheinlich nicht durch Versuchsfehler bedingt ist. Der Film des entwässerten Chabasits zeigt für eine Reihe von Linien eine durchaus gut meßbare Vergrößerung ihres Abstandes vom Zentrum des Primärfleckes, im Vergleich mit dem Film des frischen Chabasits, während andere Linien genau dieselbe Lage beibehalten haben.

3. Untersuchung von mit Brom behandelten Chabasiten nach der Laue-Methode.

Laue-Aufnahmen von mit Brom erfüllten Chabasitkristallen ergaben äußerst unbefriedigende Ergebnisse, indem sehr starker Asterismus auftrat, und die photographischen Platten zugleich eine sehr tiefe, gleichmäßige Schwärzung aufwiesen, aus der sich die Interferenzflecke kaum abhoben. Diese Erscheinung, die ja ebenfalls — wenn auch in geringerem Grade — an den oben bereits behandelten Aufnahmen auftrat, ist sicherlich zu einem sehr erheblichen Teile darauf zurückzuführen, daß die mit Fremdstoff erfüllten Chabasite während der Laue-Aufnahme ständig langsam Wasser aufnehmen und Fremdstoff aus dem Gitterverbande ausscheiden lassen; denn ein völliges Fernhalten von Wasserdampf bei der vorhandenen apparativen Einrichtung war nicht möglich. Je flüchtiger aber ein Fremdstoff ist, den der Zeolith enthält, um so stürmischer vollzieht sich im allgemeinen der Austausch gegen Wasser. So wird bei den bromhaltigen Chabasiten schon während der Aufnahme sich dieser Austausch bis zu beträchtlicher Tiefe des Kristalls betätigt haben, während bei den Präparaten mit HgO und $HgCl_2$ die Verhältnisse weit günstiger liegen. Aus den Aufnahmen der Bromchabasite war daher kein Schluß zu ziehen.

4. Untersuchung von Desmin und Heulandit nach der Laue-Methode.

Es wurde der Versuch gemacht, ob auch bei Heulandit- und Desminkristallen die Aufnahme von Fremdstoffen röntgenographisch festzustellen sei. Diese Versuche sind, wie gleich vorweg bemerkt sei, ergebnislos verlaufen, sollen hier aber doch kurz mitgeteilt werden. Zur Verwendung kamen Heulandit- und Desminkristalle von Berufjord, aus denen Spaltungsblättchen nach (010) hergestellt wurden, die zur Untersuchung nach der Laue-Methode dienten. Die Apparatur war die gleiche, wie sie bei den voranstehenden Versuchen beschrieben wurde, nur war der Durchmesser der Eintrittsblende 0,9 mm. Die Abb. 1 und 2 der Tafel III zeigen die Aufnahmen eines frischen und eines drei Stunden auf etwa 290° erhitzten Heulanditblättchens, während Abb. 3 und 4 entsprechende Aufnahmen an Desmin in frischem Zustande und nach zweistündiger Entwässerung bei 350° zeigen. An Heulandit ist eine analoge röntgenographische Untersuchung bereits durch F. Rinne (23, 24) ausgeführt worden. Unter den von ihm gegebenen, nach den Laue-Aufnahmen entworfenen Skizzen stimmt die dem frischen Heulandit entsprechende mit unserer völlig überein, nur daß letztere weit mehr Interferenzpunkte aufweist. Das zweite von Rinne wiedergegebene Laue-Diagramm ist mit einem Heulanditpräparat erhalten, dessen Entwässerung

nicht die bei drei Molen liegende Reversibilitätsgrenze (25 und 26) überschritten hatte. Dieses Diagramm, dessen Laue-Aufnahme eine „mehr verwaschene und unregelmäßige Art des Bildes" gezeigt haben soll, ähnelt in der Anordnung mancher charakteristischer Interferenzpunkte unserer Abb. 2 der Tafel III. Die zwischen beiden hervortretenden deutlichen Unterschiede sind wohl zweifellos auf dem viel weitergehenden Umbildungsvorgang zurückzuführen, den unser Präparat erfahren hat. Denn sowohl der bis 290° erhitzte Heulandit wie der in analoger Weise behandelte Desmin vermochte nicht, das verlorene Wasser wieder aufzunehmen, im Einklange mit den Beobachtungen O. Weigels (24) und Scheumanns (26) am Heulandit, als auch den neuen Untersuchungen V. Rothmunds (27), nach denen Entwässerungen bei Heulandit oberhalb 300°, bei Desmin oberhalb 200° nicht mehr reversibel sind.

Trotz dieser Feststellungen bei der Entwässerung wurde der Versuch gemacht, sowohl HgO als auch $HgCl_2$ in Heulandit und Desmin einzulagern. Denn es bestand immerhin die Möglichkeit, daß die irreversiblen Umlagerungen, welche bei der Entwässerung auftraten und eine Fremdstoffaufnahme ausschließen würden, nicht eintreten, wenn bei dem Entwässerungsvorgange dem Zeolith aufnehmbare Fremdstoffe zur Verfügung stehen, die zufolge ihres hohen Siedepunktes bei den angewandten Versuchstemperaturen noch in reichlicher Menge vom Zeolith festgehalten werden könnten. Aber bei den Versuchen, HgO und $HgCl_2$ in den Zeolith einzuführen, die in der gleichen Weise wie beim Chabasit ausgeführt wurden, ergaben sowohl die Heulandit- wie die Desminpräparate Laue-Bilder, die völlig denen der entwässerten Zeolithe glichen. Dieser Befund ist offenbar so zu deuten, daß die Tendenz der Zeolithe, aus ihrem instabilen Zustande, in welchem sie Fremdstoffe aufzunehmen vermögen, in den bei Zimmertemperatur und normalem Wasserdampfdruck der Luft stabilsten Zustand eines wasserfreien Silikatgitters irreversibel überzugehen — vgl. hierzu (16) —, bei den angewandten Versuchstemperaturen bereits so stark, und die Beweglichkeit der Silikatatome des Gitters ausreichend groß geworden ist, daß auch die einen solchen Uebergang sicher hemmende Gegenwirkung anwesender absorbierbarer, schwerflüchtiger Moleküle überwunden wird. Daß die gleichen Versuche bei Chabasit von Erfolg begleitet waren, beruht darauf, daß dieser erst bei sehr hochgradiger Entwässerung, Erhitzung an der Luft bis über 600°, jene irreversible Umlagerung des Silikatgitters erleidet, also seine zeolithische Natur viel hartnäckiger festhält.

Zusammenfassend ist jedenfalls aus den röntgenographischen Untersuchungen der Schluß zu ziehen, daß die Aufnahme von Fremdstoffen durch den Chabasit so erfolgt, daß zum mindesten

ein Teil desselben geordnet in festen Ortslagen im Zeolith eingelagert wird. Daneben mag ein Teil des Fremdstoffes im Gitter vagabundieren, wie dies nach den Anschauungen O. Weigels (16) wahrscheinlich ist, und wie es bei anderen Kristallen zeolithischen Charakters von G. F. Hüttig (28, 29) und A. Gutbier, G. F. Hüttig und G. Linck (30) angenommen wird. Vielleicht ist die allgemeine Schwärzung der Laue-Aufnahmen von Chabasit mit Fremdstoffen hohen Molekulargewichts, aus der sich die einzelnen Interferenzpunkte nur matt herausheben, zum Teil auf das Vagabundieren von solchen Fremdstoff-Molekeln zurückzuführen.

C. Zusammenfassende Betrachtung.

Während in der vorliegenden Abhandlung die Untersuchungsergebnisse von allgemeiner Bedeutung, welche bei den Untersuchungen der Schwefelkohlenstoffaufnahme und den röntgenographischen Aufnahmen von Chabasiten mit Quecksilberverbindungen erhalten wurden, bereits am Schlusse der betreffenden Abschnitte ausführlicher besprochen sind, ist bisher die wichtigste Feststellung, die in dieser Arbeit gewonnen wurde, daß einatomiger Quecksilberdampf nicht vom Chabasit aufgenommen wird, noch unerörtert geblieben. Denn eine solche Erörterung führt zu einer vollständigen Ueberprüfung und einer weiteren Vertiefung der von O. Weigel in seiner Abhandlung „Eigenschaften und Entstehung der Zeolithe“ (16) entwickelten Anschauungen, die zusammenfassend in der bereits oben auf pag. 93 mitgeteilten Formel enthalten sind, und findet daher zweckmäßig hier am Schlusse der ganzen Abhandlung Platz.

Diese Formel — für die weiteren Darlegungen sei auf (16) verwiesen, wo die hier nur kurz zu erwähnenden Angaben ausführlich erörtert sind — hatte alle zur Zeit ihrer Aufstellung vorliegenden quantitativen experimentellen Ergebnisse über die Fremdstoffaufnahme durch Zeolithe in befriedigender Weise wiedergeben können, mit Ausnahme der Beobachtungen für einige zweiatomige Gase, wie H_2, O_2, N_2, für deren Ausnahmestellung aber ein möglicher Grund in den tiefliegenden kritischen Temperaturen gegeben schien. Einatomiger Quecksilberdampf aber sollte nach dieser Formel von dem entwässerten Chabasit aufgenommen werden, ja sogar in sehr reichlicher Menge, da dem Quecksilber ein recht kleines b-Volumen und ein sehr beträchtlicher a-Wert zukommt, und die Temperatur beim Experiment nur wenig über dem Siedepunkt des Quecksilbers lag. Die Versuche haben dagegen gelehrt, daß Quecksilber in Form reinen einatomigen Dampfes gar nicht in den Zeolith eintritt, sondern nur wenn es — wie durch Zufügung von Sauerstoff — mit einem fremden Atom zu einem mehratomigen Molekül zusammentreten kann. Um dieses Versagen der Formel

zu verstehen, ist es notwendig, sich nähere Rechenschaft über die Art und Wirkungsweise der in der van der Waalsschen Gleichung und bei der Fremdstoffaufnahme des Zeoliths wirksamen Anziehungskräfte (a bzw. a′) abzulegen.

Nach den grundlegenden Abhandlungen von P. Debye (31) wissen wir, daß diese zwischen Molekülen aller Stoffe wirksamen Anziehungskräfte auf elektrostatische Kräfte zurückgeführt werden können, die infolge gegenseitiger Polarisation der Moleküle zustande kommen. Debye hat dabei auch darauf hingewiesen, daß sich die Moleküle in zwei große Gruppen gliedern lassen, je nachdem sich das elektrische Feld in weiterer Entfernung vom Molekül von einem dem Molekül zugeordneten Dipol ableitet oder aus drei einen Quadrupol bestimmenden elektrischen Hauptträgheitsmomenten. Von diesen beiden Gruppen vermag die erste im allgemeinen wesentlich stärkere Felder in ihrer Umgebung zu erzeugen als die zweite; und in einem homogenen elektrischen Felde erfährt die erste ein Drehmoment, während die zweite in indifferentem Gleichgewicht ist. Für den Betrag des a-Wertes, wie ihn die kinetische Gastheorie liefert, spielt die starke Anziehungskraft, die zwei Dipolmoleküle bei günstiger Stellung zueinander ausüben, naturgemäß keine Rolle, da bei der völligen Unordnung im Gaszustande solche Moleküle gleich häufig mit ihren gleichnamig wie mit ihren ungleichnamig aufgeladenen Enden zusammenstoßen werden, so daß bei völlig starrer Lagerung der elektrischen Ladungen im Molekül Anziehung und Abstoßung im Mittel sich aufheben würden. Hier wirkt vielmehr allein die Polarisierbarkeit der Moleküle infolge nicht starrer Anordnung der elektrischen Ladungen im Sinne einer stets vorhandenen Anziehungskraft, wobei das Vorhandensein oder Fehlen eines Dipolmomentes nur insofern einen Einfluß auf die Größe a ausübt, als Dipole im allgemeinen von einem stärkeren elektrischen Felde umgeben und meist leichter polarisierbar sind, als Moleküle ohne Dipolmoment.

Wir wollen nun diese bestimmten Vorstellungen über das Wesen der van der Waalsschen Anziehungskraft in die Auffassungen von der Entstehung der Zeolithe und dem Mechanismus ihrer Fremdstoffaufnahme, wie sie O. Weigel (16) entwickelt hat, einzuführen versuchen, um so zu einer einleuchtenden Erklärung für die Fälle zu gelangen, in denen die Weigelsche Formel dem experimentellen Befunde kraß widerspricht. Nach dieser Auffassung besitzt der Zeolith darum ein Aufnahmevermögen für Fremdstoffe und die ihm eigene Art der Bindung dieser und des Wassers, weil der Kristall sein relativ starres Silikatgitter herausbildete, während das Lösungsmittel — Wasser — zwischen den sich verbindenden Atomen im Flüssigkeitszustand vorhanden war und verblieb, ohne an dem Gitteraufbau selbst Anteil zu nehmen. So mußten die Silikatatome bei und nach ihrer Ver-

einigung zum Gitter dem Binnendruck des Wassers widerstehen und konnten nicht den vollen Betrag ihrer Valenzkräfte zum Aufbau des Gitterverbandes verwenden, der darum die für Zeolithe so charakteristische leichte Angreifbarkeit zeigt. Es mußte also das Silikatgitter auf das Lösungsmittel eine Anziehungskraft ausüben, die den Binnendruck desselben kompensierte, ihm also dem Betrage nach gleichkam, wenn sie auch ihrer Art nach nicht mit dieser Binnendruckkraft des Wassers übereinzustimmen braucht. Der Zeolith ist nach dieser Auffassung ein Kristall von ganz enormer freier Oberfläche, da diese nicht nur die äußere Umgrenzung des Kristalls umfaßt, sondern sich in unzähligen Gitterzwischenräumen durch das Innere des Kristalls erstreckt. Der Zeolith hat so in gewisser Beziehung eine Verwandtschaft mit den Kolloiden, nur daß hier die große Oberfläche von einem relativ starren Kristallgitter dargeboten wird, dem die Fähigkeit des reversiblen Quellens und Schrumpfens praktisch fehlt. Ein Kristallgitter dieser Art ist, wenn das Lösungsmittel, in dem es wuchs, entfernt wird, instabil, da der von ihm zur Anziehung der Moleküle seines Lösungsmittels aufgewendete Energiebetrag nicht zum Zusammenhalt des Gitterverbandes verbraucht ist, sondern nun als „freie Valenz" vorliegt. Kommt es infolge von Trägheitshemmungen nicht — unter Verbrauch dieser in der „freien Valenz" steckenden Energie — zu einer Umlagerung dieses instabilen Gitters in eine stabilere (Feldspat ähnlichere) Form, die dann nur noch die geringe freie Oberfläche der „normalen" Kristalle besitzt und damit alle zeolithischen Eigentümlichkeiten verloren hat, so liegt ein weitmaschiges Kristallgitter vor, dessen ungesättigte Valenzen an der enormen Oberfläche Fremdstoffe zu absorbieren vermögen, wie die Kolloide, nur mit den Unterschieden, die in der gittermäßigen Anordnung des absorbierenden Stoffes beruhen.

Die unter Betätigung dieser „freien Valenz" bei der Fremdstoffaufnahme durch den entwässerten Zeolith wirksame Anziehungskraft wurde in der Weigelschen Formel durch den Ausdruck $\frac{\sqrt{a} \cdot \sqrt{a'}}{v^2}$ gegeben, wobei a die van der Waalssche Konstante für Wasser ist und die vom Gitter stammende Komponente der Anziehungskraft liefert, während a′ der von dem anzulagernden Fremdstoff herrührenden Komponente entspricht. Falls dieser letztere Wasser ist, so gelangt man zu der Anziehungskraft $\frac{a}{v^2}$ die den Binnendruck des Wassers darstellt. Es ist in dieser Formel die Anziehungskraft des Gitters auf das Wasser mit dem numerischen Betrage, der sich aus der zugrunde liegenden Anschauung über die Bildung des Zeoliths ergibt, eingesetzt, ohne daß damit irgendeine besondere Vorstellung über die Art dieser vom Gitter ausgeübten Anziehungskraft verknüpft wurde. Es könnte beispielsweise eine

der Wirkung nach gleiche Anziehungskraft erhalten werden bei der Annahme, daß im Gitter ein schwächerer Dipol mit stärkerer Polarisierbarkeit vorhanden wäre oder ein stärkerer Dipol mit schwächerer Polarisierbarkeit. Nun liegt ja gemäß dem Bildungsprozeß des Zeolithkristalls irgendeine ganz bestimmte in der Verknüpfung des Gitterverbandes steckende Art und Weise vor, wie die Feldwirkung des Zeolithgitters zustande kommt. Und es ist danach klar, daß — nachdem nur der Betrag dieser W i r k u n g, nicht aber die Natur ihrer U r s a c h e im Gitter durch die experimentellen Versuche und theoretischen Erörterungen mit Wasser als den Zeolith umgebenden und erfüllenden Stoff festgelegt ist — bei der Berechnung der Aufnahme anderer Fremdstoffe an Stelle des Wassers nur dann brauchbare Uebereinstimmung der Ergebnisse von Formelberechnung und experimenteller Erfahrung zu erwarten ist, wenn die Fremdstoffe eine ganz analoge Struktur hinsichtlich ihrer elektrischen Anziehungskräfte besitzen wie das Wasser. Daß auch beträchtlichere Unterschiede in dieser Beziehung noch zu keinem sehr großen Zwiespalt zwischen Rechnung und Beobachtung führten, liegt daran, daß die Anziehungskraft nur in dem zweiten Gliede auf der rechten Seite der Formel auftritt, das bei den meisten der behandelten Versuche einen nur geringen Beitrag zum Gesamtwerte liefert, ja bei einigen Versuchen — wo die beste Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung vorliegt — praktisch zu vernachlässigen ist.

Wenn man die Gesamtheit der vorliegenden Untersuchungsergebnisse überblickt, so werden vom Zeolith in größerer — und meist dann, wenigstens der Größenordnung nach, häufig sehr nahe mit der aus der Formel sich berechnenden übereinstimmender — Menge nur die Stoffe vom typischen Charakter „fertiger“ Dipole in den Zeolith aufgenommen. Die Gase dagegen, die kein Dipolmoment besitzen, wie N_2, O_2, H_2 und Hg, werden nur in sehr geringen Molbeträgen oder gar nicht aufgenommen. Dieser Tatbestand führt zu der Annahme, daß die Anziehungskraft, welche die Anlagerung des Fremdstoffes an das Silikatgitter bewirkt, und bei der Entstehung des Zeoliths den Binnendruck des Wassers kompensiert, zumeist von anderer Wesensart ist als die zwischen den Gasmolekülen wirkende v a n d e r W a a l s sche Anziehungskraft. Bei der Anziehung der beweglichen Gas- oder Flüssigkeitsmoleküle an das relativ starre Silikatgitter handelt es sich ja auch um grundlegend andere Verhältnisse als bei der wechselseitigen Anziehung zwischen beweglichen Gasmolekeln. Denn im letzteren Falle kann — wie oben dargelegt — sich nur durch wechselseitige Polarisation der Moleküle eine v a n d e r W a a l s sche Anziehungskraft ergeben, während die weit höheren Anziehungskräfte, die bei günstiger Stellung Dipolmoleküle aufeinander ausüben, hierdurch in gleichem Betrag auftretende Abstoßungen zufolge der

gleichen Wahrscheinlichkeit aller Stellungen der Moleküle aufgehoben werden. Dagegen können diese bei Dipolen auftretenden starken Anziehungskräfte durchaus ausschlaggebend wirksam sein, wenn es sich um die Anlagerung beweglicher Moleküle an das relativ starre Gitter des Silikates handelt. Denn es ist sicher, daß in dem gesetzmäßig angeordneten Gittergefüge des Kristalls auch die als „freie Valenz" sich auswirkenden Anziehungskräfte einer gesetzmäßigen Anordnung in diesem entsprechen, sei es, daß es sich hierbei um orientiert gelagerte Dipole oder eine anisotrope Polarisierbarkeit oder eine Kombination beider Faktoren handelt. Dann werden diejenigen frei beweglichen Dipolmoleküle mit starker Kraft an das Gitter gefesselt werden, die in günstiger Stellung auf es aufprallen, so daß entgegengesetzte Ladungen des Gitters und des Gasdipols zusammentreffen. Im entgegengesetzten Falle wird Abstoßung eintreten. Man kommt so zu einer Vorstellung des Anlagerungsvorganges, wie sie z. B. P. Valeton (32) für das Wachstum der Kristalle wohl als erster entwickelt hat. Wie stark und ob ausreichend stark, um nicht durch die thermischen Stöße der Gasmoleküle vom Zeolith wieder losgerissen zu werden, ein Fremdstoffmolekül vom Zeolithgitter angezogen wird, hängt natürlich von einer ganzen Reihe von Faktoren ab, in erster Linie von den Feldstärken des Moleküls und des Gitters, dann aber auch von der Polarisierbarkeit. Bei den Gasmolekülen ohne Dipolmoment, wie H_2, O_2, N_2 und Hg, ist eine Anziehung nur infolge von Polarisation möglich. Daß die Aufnahme dieser Fremdstoffe durch den Zeolith, wie die Experimente lehren, so sehr gering, bei Quecksilber sogar unmerklich ist, findet seine einleuchtende Erklärung in den viel schwächeren Anziehungskräften, die hier in Wirkung treten. Außer Betracht gelassen ist hier die Größe der Fremdstoffmoleküle, die insofern eine bedeutsame Rolle bei der Fremdstoffaufnahme spielen kann, als der Eintritt von Molekülen unmöglich ist, wenn ihre Dimensionen bestimmte Grenzwerte überschreiten, welche in bestimmter Beziehung zur Maschenweite des Zeolithgitters stehen. Hierzu vgl. (3).

Die vorstehenden Ueberlegungen führen zu dem Schlusse, daß die Weigelsche Formel wegen der grundsätzlich verschiedenen Art von elektrostatischen Anziehungskräften, die einerseits zwischen gleichartigen Molekeln eines Gases in einer durch den van der Waalsschen a-Wert zum Ausdruck kommenden Größe sich betätigen und andererseits bei der Anlagerung von Gas- oder Flüssigkeitsmolekülen mit Dipolcharakter an das Zeolithgitter in ganz überwiegendem Maße eine Rolle spielen, nur in den Fällen eine annähernd richtige Erfassung der tatsächlichen Verhältnisse erlaubt, wenn es sich um die Anlagerung von Stoffen handelt, die in ihrem Verhalten bezüglich der Anziehungsvorgänge dem Wasser nahestehen. Es muß angestrebt werden, in der Formel die

Größen a und a′ des Gitters und des Fremdstoffes durch Größen zu ersetzen, die zu der bestimmten Art des die Anziehungskräfte bedingenden Feinbaues beider in Beziehung stehen. Sollte eine Lösung dieser Aufgabe möglich sein, so böten die Zeolithe vielleicht ein Hilfsmittel, um Aufschlüsse über den feineren Bau von Gasmolekülen zu erhalten.

Mineralogisches Institut der Universität Marburg.
November 1926.

Literaturverzeichnis

1. M. Grandjean, Bull. Soc. Min. Franc. *33*, 1910, 5.
2. F. Rinne, N. Jahrb. f. Min. 1897, II, 28.
3. O. Weigel und E. Steinhoff, Zs. f. Krist. *61*, 1924, 125.
4. G. Meyer, Phys. Zs. *22*, 1921, 76.
5. R. Seeliger, Phys. Zs. *22*, 1921, 563.
6. Paterno und Mazzuchelli, Zs. f. ang. Chem. *21*, 1908, 308.
7. H. Biltz, Ber. Chem. Ges. *34*, II, 1901, 2490.
8. Preuner und Schupp, Zs. f. phys. Chem. *68*, 1910, 129.
9. W. Biltz, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1925, 193.
10. W. Biltz, Zs. f. anorg. Chem. *127*, 1923, 169.
11. K. Fajans, Die Naturwiss. *11*, 1923, 165.
12. Wo. Ostwald, Farbe und Dispersitätsgrad kolloider Lösungen, Kolloidchemische Beihefte *2*, 409—488, 1910—1911.
13. J. Hoffmann, Chem. Ztg. *34*, 1910, 821.
14. P. Rohland, Kolloid-Zs. *16*, 1915, 145.
15. L. Bock, Kolloid-Zs. *19*, 1916, 12.
16. O. Weigel, Sitzberg. Ges. z. Bef. ges. Naturw. Marburg, 1924, 73.
17. J. van Laar, Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten, Leipzig 1924.
18. F. Rinne, N. Jahrb. f. Min., Beil. Bd. *48*, 1923, 240.
19. G. Aminoff, Geol. Fören. Förh. Stockholm, 1919, 407.
20. G. Aminoff, Geol. Fören. Förh. Stockholm, 1919, 534.
21. G. Aminoff, Geol. Fören. Förh. Stockholm, 1920, 291.
22. V. M. Goldschmidt, Vidensk. Skript. Forh. Oslo, Math.-naturw. Kl. 1923, Nr. 2.
23. F. Rinne, Ber. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig, Math.-phys. Kl. *72*, 1920, 12.
24. F. Rinne, Zs. f. Krist. *59*, 1923, 230.
25. O. Weigel, Sitzber. Ges. z. Bef. ges. Naturwiss. Marburg, 1919, 1.
26. K. Scheumann, Ber. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig, Math.-phys. Kl. *73*, 1921, 3.
27. V. Rothmund, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *46*, 1925, 329.
28. G. F. Hüttig, Fortschr. d. Chemie, Physik, physik. Chemie, *18*, 1924, Heft 1.
29. G. F. Hüttig, Kolloid-Zs. *35*, 1924, 337.
30. A. Gutbier, G. F. Hüttig, G. Linck, Zs. f. Elektrochem. 1926, 79.
31. P. Debye, Phys. Zs., *21*, 1920, 178, und *22*, 1921, 302.
32. P. Valeton, Phys. Zs. *21*, 1920, 606.

Erklärungen zu den Tafeln.

Tafel I.

Alle Figuren geben Laue-Aufnahmen von Chabasit von Rübendörfel an Platten || (1011). Wo-Strahlg.: 14 M. A., 55 K. V. eff. Abstand Präparatblende — Photogr. Platte 3,846 cm.

Figur 1. Chabasit v o r der Aufnahme von HgO. Plattendicke: 1,003 mm. Belichtung: 30 Minuten.

Figur 2. Dasselbe Präparat wie bei Figur 1 n a c h $2^1/_2$stündiger Aufnahme von HgO bei 350°. Belichtung: 90 Minuten.

Figur 3. Chabasit n a c h zweimaliger Entwässerung, wobei zuerst die Hälfte, dann $^4/_5$ des ursprünglichen Wassergehaltes ausgetrieben wurden. Belichtung: 30 Minuten.

Figur 4. Chabasit, frisch, v o r der Aufnahme von $HgCl_2$. Plattendicke: 1,032 mm. Belichtung: 30 Minuten.

Figur 5. Dasselbe Präparat wie bei Figur 4 n a c h zweistündiger Aufnahme von $HgCl_2$ bei 305°. Belichtung: 90 Minuten.

Tafel II.

Alle Figuren geben Debye-Scherrer-Aufnahmen mit Cu-Strahlung bei 12 M. A. und 39—43 K. V. eff. Durchmesser des Filmzylinders: 114,4 mm, des Stäbchens: 0,8 mm. Die Belichtungszeit betrug bei Figur 1, 2, 4 zwei, bei Figur 3 zwei Stunden 45 Minuten. Die Untersuchungssubstanz bestand bei den Figuren 1—3 in Chabasit von Rübendörfel. und zwar bei Figur 1 in frischem, bei Figur 2 in entwässertem und bei Figur 3 in mit $HgCl_2$ gesättigtem Zustande. Figur 4 wurde mit reinem $HgCl_2$ erhalten.

Tafel III.

Alle Figuren geben Laue-Aufnahmen unter denselben Versuchsbedingungen wie bei Tafel I angegeben. Untersuchungsobjekt waren Spaltblättchen nach (010), und zwar:

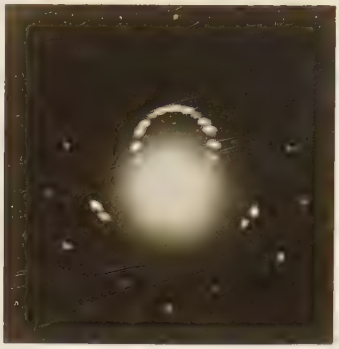
Figur 1. Heulandit vom Berufjord, frisch. Plattendicke: 0,390 mm. Belichtung: 90 Minuten.

Figur 2. Heulandit vom Berufjord nach dreistündiger Entwässerung bei 290°. Plattendicke: 0,528 mm. Belichtung: 60 Minuten.

Figur 3. Desmin vom Berufjord, frisch. Plattendicke (ungleichmäßig) etwa 0,54 mm. Belichtung: 90 Minuten.

Figur 4. Dasselbe Präparat wie bei Figur 3 nach zweistündiger Entwässerung bei 350°. Belichtung: 60 Minuten.

Fig. 2.



F.g. 3.

Fig. 1.

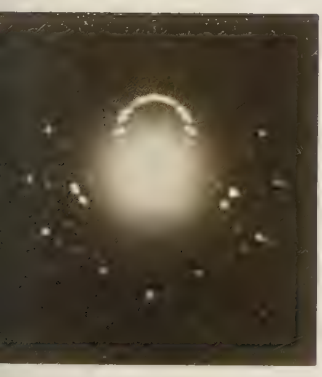


Fig. 4.

Fig. 5.

Rotations Photographie Paul O. Wiebe Berlin 30.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Rotations-Photographie Paul O. Wiebe Berlin 30.

Lebenslauf.

Am 6. März 1897 wurde Emil Bezner als jüngster Sohn des Hauptlehrers Jakob Bezner in Michaelsfeld (Kaukasus) geboren. Sein Vater wanderte 1874 aus Württemberg aus, wirkte 25 Jahre an deutschen Schulen Südrußlands und siedelte sich dann in Pilenkofeld (jetzt Pilenkowo), Kaukasus, an. Dort verbrachte E. Bezner seine Kindheit und besuchte vier Jahre die deutsche Volksschule. Mit elf Jahren kam er auf das russische Gymnasium in Anapa, welches er 1916 mit dem Reifezeugnis verließ. In den beiden folgenden Jahren war ihm eine Fortsetzung seiner wissenschaftlichen Ausbildung unmöglich, da er, um einer Internierung als deutscher Staatsangehöriger zu entgehen, ein flüchtiges und verborgenes Dasein im Kaukasus zu führen gezwungen war. Im August 1918 glückte es ihm, zu den deutschen Truppen in der Krim zu gelangen, wo er in den deutschen Heeresdienst eintrat, aus dem er am 18. April 1919 in Hamburg entlassen wurde. Vom Sommersemester 1919 bis Wintersemester 1920/21 studierte er in Tübingen Naturwissenschaften, insbesondere Physik, Botanik und Zoologie. Wegen seiner angegriffenen Gesundheit und seiner wirtschaftlichen Lage war er nach dem Wintersemester 1920/21 gezwungen, das Studium zu unterbrechen und teils als Hauslehrer, teils in der Landwirtschaft tätig zu sein. Mit dem Wintersemester 1923/24 nahm er das Studium in Marburg wieder auf, wobei er sich besonders dem Studium der Mineralogie zuwandte.

DRUCK
OTTO ELSNER,
BERLIN S 42.